ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ: ೨

(ಎರಡನೆಯ ವರ್ಷದ ಬಿ.ಎಸ್‌ಸಿ. ತರಗತಿಯ ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕ)

ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್
ಎನ್. ಶ್ರೀಕಂಠ



ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ
ಮೈಸೂರು ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯ





ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ ಪ್ರಕಟಣೆ-೨೩೮
ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕ ಮಾಲೆ–೧೪೨

ಪ್ರಧಾನ ಸಂಪಾದಕ
ಡಾ. ಹಾ. ಮಾ. ನಾಯಕ

ವಿಭಾಗ ಸಂಪಾದಕ
ಡಾ. ಎಚ್. ಸಂಕೇಗೌಡ

ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ

ಭಾಗ ೨

ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ

ಭಾಗ ೨

ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್
ಎನ್. ಶ್ರೀಕಂಠ



ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ
ಮೈಸೂರು ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯ
1975

BHAUTARASAYANAVIJNANA–Bhaga II (Physical Chemistry Part II) by H. G. Subbarao & N. Srikanta; published by the Institute of Kannada Studies, University of Mysore, Manasa Gangotri, Mysore–570 006; First Edition 1975; pp. x + 162.

Published under the centrally sponsored scheme of production of books and literature in regional languages at the university level of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

ಬೆಲೆ ರೂ. 7–50

ಮಾರಾಟ : ನಿರ್ದೇಶಕರು, ಪ್ರಸಾರಾಂಗ, ಮಾನಸಗಂಗೋತ್ರಿ, ಮೈಸೂರು 570 012

ಮುದ್ರಣ : ಶ್ರೀ ಶಕ್ತಿ ಎಲೆಕ್ಟ್ರಿಕ್ ಪ್ರೆಸ್, ಜಯನಗರ, ಮೈಸೂರು 570 009

ಮುನ್ನುಡಿ

ಕನ್ನಡ ಭಾಷೆ ಸಾಹಿತ್ಯಗಳ ಸರ್ವತೋಮುಖವಾದ ಬೆಳವಣಿಗೆಯನ್ನು ಸಾಧಿಸುವ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ೧೯೬೬ರ ಕೊನೆಯಲ್ಲಿ ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ ಪ್ರಾರಂಭವಾಯಿತು. ಈಗ್ಗೆ ಹತ್ತು ಹನ್ನೆರಡು ವರ್ಷಗಳಿಗೆ ಹಿಂದೆ ರಾಷ್ಟ್ರಕವಿ ಕುವೆಂಪು ಅವರ ಮಾರ್ಗದರ್ಶನದಲ್ಲಿ ರೂಪುಗೊಂಡಿದ್ದ ಯೋಜನೆಗಳೆಲ್ಲ ಡಾ. ಶ್ರೀಮಾಲಿಯವರ ನೇತೃತ್ವದಲ್ಲಿ ಸಾಕಾರಗೊಳ್ಳತೊಡಗಿದುದಕ್ಕೆ ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ ಸಾಕ್ಷಿಯಾಗಿದೆ. ಈಗ ಪ್ರೊಫೆಸರ್ ಜವರೇಗೌಡರು ನಮ್ಮ ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯದ ಕುಲಪತಿಗಳಾಗಿರುವುದರಿಂದ ಈ ಸಂಸ್ಥೆಯ ಚಟುವಟಿಕೆಗಳು ತೀವ್ರತರವಾಗಿ ಬೆಳೆಯುವುವೆಂದು ನಿರೀಕ್ಷಿಸಬಹುದಾಗಿದೆ. ಕನ್ನಡ, ಭಾಷಾವಿಜ್ಞಾನ, ಜಾನಪದ ಮತ್ತು ಭಾಷಾಂತರ ಹಾಗೂ ದಕ್ಷಿಣ ಭಾರತೀಯ ಅಧ್ಯಯನ ಸ್ನಾತಕೋತ್ತರ ಶಿಕ್ಷಣ ಮತ್ತು ಸಂಶೋಧನ ವಿಭಾಗಗಳು, ಸ್ನಾತಕೋತ್ತರ ಭಾಷಾಂತರ ಡಿಪ್ಲೊಮಾ, ಭಾರತೀಯ ಸಾಹಿತ್ಯ ಡಿಪ್ಲೊಮಾ, ಜಾನಪದ ಡಿಪ್ಲೊಮಾ ಶಿಕ್ಷಣಗಳು, ಕನ್ನಡೇತರರಿಗಾಗಿ ಕನ್ನಡ ಸರ್ಟಿಫಿಕೇಟ್ ಮತ್ತು ಡಿಪ್ಲೊಮಾ ಶಿಕ್ಷಣ ಇವುಗಳ ಜೊತೆಗೆ ಇಂದು ಸಂಸ್ಥೆಯಲ್ಲಿ ಆರು ಪ್ರಮುಖ ವಿಭಾಗಗಳಿವೆ : (೧) ಸಂಪಾದನ ವಿಭಾಗ, (೨) ಭಾಷಾಂತರ ಮತ್ತು ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕ ವಿಭಾಗ, (೩) ಜಾನಪದ ವಿಭಾಗ, (೪) ಕನ್ನಡ ವಿಶ್ವಕೋಶ ವಿಭಾಗ, (೫) ಹರಿದಾಸ ಸಾಹಿತ್ಯ ಸಂಪಾದನ ಮತ್ತು ಸಂಶೋಧನ ವಿಭಾಗ ಮತ್ತು (೬) ಎಪಿಗ್ರಾಫಿಯ ಕರ್ನಾಟಿಕ ಪರಿಷ್ಕರಣ ಮತ್ತು ಪ್ರಕಟಣ ವಿಭಾಗ. ಸಂಸ್ಥೆಯ ಬಹುಮುಖವಾದ ಚಟುವಟಿಕೆಗಳ ಪ್ರತೀಕವಾಗಿವೆ ಈ ವಿಭಾಗಗಳು.

ಎಲ್ಲ ಹಂತಗಳಲ್ಲಿಯೂ ಕನ್ನಡವನ್ನು ಶಿಕ್ಷಣ ಮಾಧ್ಯಮವನ್ನಾಗಿ ಬಳಸಬೇಕೆಂಬ ನೀತಿಗನುಗುಣವಾಗಿ ಕೆಲವು ಸಂಸ್ಥೆಗಳಲ್ಲಿ ಸ್ನಾತಕಪೂರ್ವ ಮತ್ತು ಸ್ನಾತಕ ಹಂತಗಳಲ್ಲಿ ಕನ್ನಡ ಮಾಧ್ಯಮವನ್ನು ಒದಗಿಸಿರುವುದರ ಜೊತೆಗೆ, ಸ್ನಾತಕೋತ್ತರ ಹಂತದವರೆಗೆ ಯಾವ ಪರೀಕ್ಷೆಗೆ ಬೇಕಾದರೂ ಕನ್ನಡದಲ್ಲಿಯೇ ಉತ್ತರಿಸುವ ಸೌಲಭ್ಯವನ್ನೂ ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯ ಒದಗಿಸಿದೆ. ವಿಜ್ಞಾನ ಮತ್ತು ಮಾನವಿಕಗಳಿಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದ ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕ, ಆಕರ ಗ್ರಂಥ ಮತ್ತು ಸಂದರ್ಭ ಗ್ರಂಥಗಳನ್ನು ಹೊರತರುವ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ೧೯೬೭-೬೮ರಲ್ಲಿಯೆ ಮೈಸೂರು ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯ ಭಾಷಾಂತರ ಮತ್ತು ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕ ವಿಭಾಗವನ್ನು ಸ್ಥಾಪಿಸಿತು. ಇದಕ್ಕೂ ಮೊದಲು, ಸುಮಾರು ಒಂದು ದಶಕಕ್ಕೂ ಹೆಚ್ಚು ಕಾಲ 'ಪ್ರಸಾರಾಂಗ' ತನ್ನ ಇತರ ಕಾರ್ಯಗಳ ಜೊತೆಯಲ್ಲಿ ಈ ಕಾರ್ಯವನ್ನೂ ನಡೆಸಿಕೊಂಡು ಬಂದಿತ್ತು. ೧೯೬೯-೭೦ರಲ್ಲಿ ಕೇಂದ್ರ ಸರ್ಕಾರ ಪ್ರಾದೇಶಿಕ ಭಾಷೆಗಳ ಅಭಿವೃದ್ಧಿ

ಯೋಜನೆಯನ್ನು ಜಾರಿಗೆ ಕೊಟ್ಟಿದ್ದರಿಂದ ಈ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಹೆಚ್ಚಿನ ಚಾಲನೆ ದೊರೆಯಿತು. ಇದರಿಂದ ಮತ್ತಷ್ಟು ವ್ಯಾಪಕವಾಗಿ, ಸಮಗ್ರವಾಗಿ ಈ ಯೋಜನೆಯನ್ನು ಕಾರ್ಯರೂಪಕ್ಕೆ ತರಲು ಸಾಧ್ಯವಾಯಿತು.

ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯ ಸ್ನಾತಕೋತ್ತರ ವಿಭಾಗಗಳ ಮುಖ್ಯರು ಸಲಹೆ-ಸೂಚನೆ ಮತ್ತು ವಿಭಾಗ ಸಂಪಾದಕತ್ವದ ಮೂಲಕ ಬಹುಮೂಲ್ಯ ನೆರವು ನೀಡುತ್ತಿದ್ದಾರೆ. ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯದ ಕಾಲೇಜುಗಳ, ಸ್ನಾತಕೋತ್ತರ ವಿಭಾಗಗಳ, ಮಾನ್ಯತೆ ಪಡೆದಿರುವ ಕಾಲೇಜುಗಳ ಅಧ್ಯಾಪಕರು, ಪ್ರಸಿದ್ಧ ಲೇಖಕರು ಮತ್ತು ಭಾಷಾಂತರಕಾರರು ಉತ್ಸಾಹ ದಿಂದ ಈ ಯೋಜನೆಯಲ್ಲಿ ಭಾಗವಹಿಸುತ್ತಿದ್ದಾರೆ. ಸಾಕಷ್ಟು ಗ್ರಂಥಗಳು ಹೊರಬರುತ್ತಿವೆ. 'ವಿಜ್ಞಾನ ಲೇಖಕರ ಕಾರ್ಯಶಿಬಿರ'ದಂತಹ ತರಬೇತಿ ಕಾರ್ಯಕ್ರಮಗಳು, 'ಬಹುಮಾನ ಯೋಜನೆ'ಯಂತಹ ಪ್ರೋತ್ಸಾಹದಾಯಕ ಕ್ರಮಗಳು ಉತ್ತಮ ಫಲ ನೀಡುತ್ತವೆಂಬುದ ರಲ್ಲಿ ಅನುಮಾನವಿಲ್ಲ. ರಾಜ್ಯದ ಇತರ ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯಗಳೂ ಈ ಕಾರ್ಯದಲ್ಲಿ ತೊಡಗಿರುವುದರಿಂದ ಮುಂದಿನ ಕೆಲವು ವರ್ಷಗಳಲ್ಲಿ ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕಗಳ ಅಭಾವದ ಪ್ರಶ್ನೆ ಏಳದಂತಾಗುತ್ತದೆಂದು ಭಾವಿಸಬಹುದು.

ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ವಿಭಾಗಮುಖ್ಯರಾದ ಡಾ. ಎಚ್. ಸಂಕೇಗೌಡ ಅವರ ಸಂಪಾದಕತ್ವದಲ್ಲಿ ಹೊರಬರುತ್ತಿರುವ ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ಗ್ರಂಥಗಳಲ್ಲಿ 'ಭೌತರಸಾಯನ ವಿಜ್ಞಾನ (ಭಾಗ ೨)'ಸಹ ಒಂದು. ಯುವರಾಜ ಕಾಲೇಜಿನ ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ವಿಭಾಗದ ಶ್ರೀ ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್ ಮತ್ತು ಶ್ರೀ ಎನ್. ಶ್ರೀಕಂಠ ಅವರು ಈ ಗ್ರಂಥವನ್ನು ರಚಿಸಿದ್ದಾರೆ. ಪದವಿ ತರಗತಿಗಳ ಪರಿಷ್ಕೃತ ಪಠ್ಯಕ್ರಮವನ್ನು ದೃಷ್ಟಿಯಲ್ಲಿರಿಸಿಕೊಂಡು ರಚಿಸಲಾಗುತ್ತಿರುವ ಪದವಿ ತರಗತಿಯ ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕ ಮಾಲೆಯಲ್ಲಿ ಇದು ಹೊರಬರು ತ್ತಿದೆ. ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ವಿದ್ಯಾರ್ಥಿಗಳಿಗೂ ಅಧ್ಯಾಪಕರಿಗೂ ಇದು ತುಂಬ ಉಪ ಯುಕ್ತವಾಗುತ್ತದೆಂದು ನಂಬಿದ್ದೇನೆ. ಇಂಥದೊಂದು ಗ್ರಂಥವನ್ನು ರಚಿಸಿಕೊಟ್ಟಿ ರುವ ಶ್ರೀ ಸುಬ್ಬರಾವ್ (ಮೊದಲ ಐದು ಅಧ್ಯಾಯಗಳು) ಮತ್ತು ಶ್ರೀ ಶ್ರೀಕಂಠ (ಉಳಿದ ನಾಲ್ಕು ಅಧ್ಯಾಯಗಳು) ಅವರಿಗೂ, ಪ್ರಕಟನೆಯ ಎಲ್ಲ ಹಂತಗಳಲ್ಲಿಯೂ ಸಹಕರಿಸಿರುವ ಡಾ. ಸಂಕೇಗೌಡ ಅವರಿಗೂ, ಹಸ್ತಪ್ರತಿ ಹಾಗೂ ಕರಡು ಪರಿಶೀಲನೆಯಲ್ಲಿ ನೆರವಾಗಿರುವ ಶ್ರೀ ಎಸ್. ಲಕ್ಷ್ಮೀನಾರಾಯಣ ಮತ್ತು ಶ್ರೀ ಕೆ. ಜಿ. ಪ್ರಕಾಶ್ ಅವರಿಗೂ ನಮ್ಮ ವಂದನೆಗಳು ಸಲ್ಲುತ್ತವೆ.

ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ
ಮಾನಸಗಂಗೋತ್ರಿ, ಮೈಸೂರು-೬

ಹಾ. ಮಾ. ನಾಯಕ
ಪ್ರಧಾನ ಸಂಪಾದಕ

ವಿಭಾಗ ಸಂಪಾದಕರ ಮಾತು

ಮೈಸೂರು ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯ ಕನ್ನಡವನ್ನು ಶಿಕ್ಷಣ ಮಾಧ್ಯಮವನ್ನಾಗಿ ಮಾಡಲು ಕಂಕಣಬದ್ಧವಾಗಿದೆ. ಶ್ಲಾಘನೀಯವಾದ ಈ ಗುರಿಯನ್ನು ಮುಟ್ಟಲು ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನದ ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕಗಳನ್ನು ಹೊರತರುವ ಮಹತ್ಕಾರ್ಯವನ್ನು ಕೈಗೊಂಡಿದೆ. ಸ್ತುತ್ಯವಾದ ಈ ಕಾರ್ಯದಲ್ಲಿ ಯುವರಾಜ ಕಾಲೇಜಿನಲ್ಲಿ ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನದ ರೀಡರ್ ಆಗಿರುವ ಶ್ರಿ ಎಚ್.ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್ ಅವರು ಹಾಗೂ ಅದೇ ಕಾಲೇಜಿನಲ್ಲಿ ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನದ ಪ್ರಾಧ್ಯಾಪಕರಾಗಿರುವ ಶ್ರೀ ಎನ್. ಶ್ರೀಕಂಠ ಅವರು ಎರಡನೆ ಬಿ.ಎಸ್‌ಸಿ. ತರಗತಿಯಲ್ಲಿ ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನವನ್ನು ಐಚ್ಛಿಕವಾಗಿ ಅಭ್ಯಸಿಸುವ ವಿದ್ಯಾರ್ಥಿಗಳ ಸಲುವಾಗಿ ಪಠ್ಯಕ್ರಮಕ್ಕನುಗುಣವಾಗಿ 'ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ (ಭಾಗ–೨)'ವನ್ನು ಸೊಗಸಾಗಿ ರಚಿಸಿಕೊಟ್ಟಿದ್ದಾರೆ. ಈ ಗ್ರಂಥ ವಿದ್ಯಾರ್ಥಿಗಳಿಗೆ ತುಂಬ ಉಪಯುಕ್ತವಾಗುತ್ತದೆಂದು ನಂಬಿದ್ದೇನೆ.

ಈ ಪುಸ್ತಕವನ್ನು ಬರೆದಿರುವ ನನ್ನ ಸಹೋದ್ಯೋಗಿಗಳಿಬ್ಬರನ್ನೂ, ಇದನ್ನು ಸೊಗಸಾಗಿ ಮುದ್ರಿಸಿ ಪ್ರಕಟಿಸುತ್ತಿರುವ ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆಯ ನಿರ್ದೇಶಕರಾದ ಡಾ. ಹಾ. ಮಾ. ನಾಯಕ ಅವರನ್ನೂ ಅಭಿನಂದಿಸುತ್ತೇನೆ.

ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ವಿಭಾಗ
ಮಾನಸಗಂಗೋತ್ರಿ, ಮೈಸೂರು

ಹ. ಸಂಕೇಗೌಡ
ವಿಭಾಗ ಸಂಪಾದಕ

ಅರಿಕೆ

ಮೈಸೂರು ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯದ ವ್ಯಾಪ್ತಿಗೆ ಒಳಪಟ್ಟ ಕಾಲೇಜುಗಳಲ್ಲಿ ೧೯೭೩–೭೪ ನೆಯ ಶೈಕ್ಷಣಿಕ ವರ್ಷದಿಂದ ಹೊಸ ಪಠ್ಯಕ್ರಮದ ಪದವಿ ಶಿಕ್ಷಣ ಜಾರಿಗೆ ಬಂದಿರುವುದು ಸರಿಯಷ್ಟೆ. ಅದರ ಸಲುವಾಗಿ ಎರಡನೆ ವರ್ಷದ ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನದ ಪಠ್ಯಭಾಗವನ್ನು ಆಧರಿಸಿ ಈ ಪುಸ್ತಕ ಬರೆದಿದ್ದೇವೆ. ಅಲ್ಲಲ್ಲಿ ಈ ವ್ಯಾಪ್ತಿಯನ್ನು ಮೀರಿರಬಹುದು. ವಿಷಯ ನಿರೂಪಣೆಯ ಸಮಗ್ರತೆಯ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ಹಾಗಾಗಿರುವುದು ಸಹಜ ಮತ್ತು ಅನಿವಾರ್ಯ. ಪಾರಿಭಾಷಿಕ ಶಬ್ದಗಳನ್ನು ಕನ್ನಡಿಸುವಾಗ ಮೂಲ ಪದದ ಅರ್ಥಕ್ಕೆ ಚ್ಯುತಿ ಬಂದಿಲ್ಲವೆಂದು ನಮ್ಮ ಭಾವನೆ. ಅಂಥ ಪದಗಳ ಒಂದು ಪಟ್ಟಿಯನ್ನೂ ಕೊಡಲಾಗಿದೆ.

ಪಠ್ಯವಿಷಯದ ಪರಿಮಿತಿಯನ್ನು ಕಂಡುಕೊಳ್ಳಲು ಅಧ್ಯಾಪಕ ವರ್ಗಕ್ಕೂ ಮತ್ತು ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನದ ಮೂಲತತ್ತ್ವಗಳನ್ನು ಅರಿಯಲು ವಿದ್ಯಾರ್ಥಿ ವೃಂದಕ್ಕೂ ಈ ಹೊತ್ತಗೆ ಒತ್ತಾಸೆ ನೀಡುವುದಾದರೆ ನಮ್ಮ ಶ್ರಮ ಸಾರ್ಥಕ.

ಪುಸ್ತಕದ ಪ್ರಕಟಣೆಯ ಹೊಣೆಹೊತ್ತ ಮೈಸೂರು ವಿಶ್ವವಿದ್ಯಾನಿಲಯಕ್ಕೆ, ನಮಗೆ ಉತ್ತೇಜನ ಸಹಕಾರಗಳನ್ನು ನೀಡಿದ ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆಯ ನಿರ್ದೇಶಕರಾದ ಡಾ. ಹಾ. ಮಾ. ನಾಯಕರಿಗೆ, ಅವರ ಸಿಬ್ಬಂದಿಯವರಿಗೆ ಮತ್ತು ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕವನ್ನು ಅಂದವಾಗಿ ಮುದ್ರಿಸಿಕೊಟ್ಟ ಶಕ್ತಿ ಅಚ್ಚುಕೂಟದ ಒಡೆಯರಾದ ಶ್ರೀ ರಾ. ವೆಂ. ಶ್ರೀನಿವಾಸಮೂರ್ತಿಯವರಿಗೆ .ನಮ್ಮ ಕೃತಜ್ಞತೆಗಳು. ಹಸ್ತಪ್ರತಿಯನ್ನು ಅಚ್ಚಿಗೆ ಸಿದ್ಧಪಡಿಸಿ ಕೊಟ್ಟು ಮುದ್ರಣ ದೋಷಗಳನ್ನು ತಿದ್ದಿ ಶ್ರೀ ಎಸ್. ಲಕ್ಷ್ಮೀನಾರಾಯಣ್ ಮತ್ತು ಶ್ರೀ ಕೆ. ಜಿ. ಪ್ರಕಾಶ್ ಅವರು ಉಪಕರಿಸಿದ್ದಾರೆ. ಅವರಿಗೆ ನಮ್ಮ ಹಾರ್ದಿಕ ವಂದನೆಗಳು.

ಪುಸ್ತಕದಲ್ಲಿ ಇರಬಹುದಾದ ದೋಷಗಳ ಬಗ್ಗೆ ಟೀಕೆಗಳನ್ನೂ ಪುಸ್ತಕದ ಉಪಯುಕ್ತತೆಯನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸುವ ಬಗ್ಗೆ ರಚನಾತ್ಮಕ ಸಲಹೆಗಳನ್ನೂ ಕೃತಜ್ಞತೆಯಿಂದ ಸ್ವೀಕರಿಸುತ್ತೇವೆ.

ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್
ಎನ್. ಶ್ರೀಕಂಠ

ಪರಿವಿಡಿ

ಅಧ್ಯಾಯ 1

ಉಷ್ಣ ಚಲನಶಾಸ್ತ್ರ-I

1·1 ಉಷ್ಣ ಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ವ್ಯಾಪ್ತಿ

ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ನಡೆದಾಗ ಕ್ರಿಯಾ ಮಂಡಲ ಮತ್ತು ಪರಿಸರಗಳ ನಡುವೆ ಶಕ್ತಿ ವರ್ಗಾವಣೆಯಾಗುವುದನ್ನು ಕಂಡಿದ್ದೇವೆ. ಒಂದು ಆಮ್ಲವನ್ನು ಕ್ಷಾರದಿಂದ ತಟಸ್ಥಿಸಿದಾಗ ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವುದು. ಕಲ್ಲಿದ್ದಲು ದಹಿಸಿದಾಗ ಉಷ್ಣ ಮತ್ತು ಬೆಳಕು ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವುವು. ವಿದ್ಯುತ್ ಸಂಚಯನ ಕೋಶವೊಂದು ವಿಸರ್ಜಿಸಲ್ಪಟ್ಟಾಗ ವಿದ್ಯುತ್ ದೊರೆಯುವುದು. ಉಷ್ಣ, ಬೆಳಕು, ವಿದ್ಯುತ್ ಇವೆಲ್ಲ ಶಕ್ತಿಯ ವಿವಿಧ ರೂಪಗಳು. ಹೀಗೆ ಉಂಟಾದ ಶಕ್ತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳನ್ನು ಅಳೆದರೆ ಮೂಲ ಕ್ರಿಯೆಯ ಬಗ್ಗೆ ಮಾಹಿತಿ ದೊರೆಯುವುದು. ಶಕ್ತಿಯ ವಿವಿಧ ರೂಪಗಳ ಪರಸ್ಪರ ಸಂಬಂಧದ ಅಧ್ಯಯನವೆ ಉಷ್ಣ ಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಗುರಿ. ಅದನ್ನೆ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಅನ್ವಯಿಸಿದಾಗ **ರಾಸಾಯನಿಕ ಉಷ್ಣ ಚಲನಶಾಸ್ತ್ರ** ಎನಿಸಿಕೊಳ್ಳುವುದು.

ಕೆಲಸ ಮಾಡುವ ಸಾಮರ್ಥ್ಯವೆ ಶಕ್ತಿ ಎಂಬುದು ಸಾಮಾನ್ಯ ವ್ಯಾಖ್ಯೆ. ವಸ್ತು ತಾನಿರುವ ಸ್ಥಾನದ ದೆಸೆಯಿಂದ ವಿಭವ ಶಕ್ತಿಯನ್ನೂ ಮತ್ತು ತನ್ನ ಚಲನೆಯ ಫಲವಾಗಿ ಚಲನ ಶಕ್ತಿಯನ್ನೂ ಪಡೆದಿರುವುದಷ್ಟೆ. ಇವೆರಡರ ಮೊತ್ತವೆ ಅದರ **ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ** (internal energy). ಇದನ್ನು E ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸುವುದು ವಾಡಿಕೆ. ಇದರ ಮೌಲ್ಯ ಮಂಡಲದ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ, ಗಾತ್ರ ಮತ್ತು ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಂಯೋಜನೆಗಳನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದು. ಅದರ ನಿರಪೇಕ್ಷ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಟ್ಟುವುದು ಅಸಾಧ್ಯ. ಆದರೆ ಮಂಡಲದ ಒತ್ತಡ, ಗಾತ್ರ, ತಾಪ ಮತ್ತು ಸಂಯೋಜನೆಗಳಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳನ್ನು ಗಮನಿಸಿ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ವ್ಯತ್ಯಾಸವನ್ನು ಮಾತ್ರ ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು.

ಭೌತ ಜಗತ್ತು ಮೂಲತಃ ಪರಮಾಣುಗಳಿಂದ ರಚಿತವಾಗಿದ್ದರೂ ನಮ್ಮ ಅನುಭವಕ್ಕೆ ವೇದ್ಯವಾಗುವುದು ವಸ್ತುವಿನ ಪಾರ್ಥಿವ ಲಕ್ಷಣಗಳು ಮಾತ್ರ. ಒತ್ತಡ, ಗಾತ್ರ, ತಾಪ ಮತ್ತು ಸಂಯೋಜನೆಗಳು ಇಂಥ ಲಕ್ಷಣಗಳು. ಇವು ನಮ್ಮ ಪಂಚೇಂದ್ರಿಯಗಳ ವ್ಯಾಪ್ತಿಗೆ ಒಳಪಟ್ಟವು. ಅವುಗಳನ್ನು ಸರಳ ಉಪಕರಣಗಳಿಂದ ಅಳೆಯಬಹುದು. ಇವೆಲ್ಲ ಅಣುಗತ ಗುಣಗಳು ಎನ್ನುವುದಕ್ಕಿಂತ ರಾಶಿ ವಸ್ತುವಿನ (bulk matter) ಗುಣಗಳು

ಎನ್ನುವುದು ಲೇಸು. ವಸ್ತುವಿನ ಇಂಥ ಸ್ವತಸ್ಸಿದ್ಧ ಗುಣಗಳನ್ನು **ದೃಗ್ಗೋಚರ ಗುಣಗಳು** (macroscopic properties) ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಿದ್ದಾರೆ. ವಸ್ತುವಿನ ಭೌತ ಸ್ಥಿತಿಯ ವಿವರಣೆಗೆ ಇವು ಸಾಕು. ವಸ್ತುರಚನೆಯ ಅರಿವು ಅಪ್ರಕೃತ. ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನದ ಸಿದ್ಧಾಂತಗಳನ್ನು ಮಂಡಿಸುವಾಗ ಅಣು ಪರಮಾಣು ಭಾವನೆಗಳನ್ನು ಧಾರಾಳವಾಗಿ ಬಳಸಿ ಅಭ್ಯಾಸವಾಗಿಬಿಟ್ಟಿರುವ ನಮಗೆ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಲ್ಲಿ ಅವುಗಳನ್ನು ಕೈಬಿಟ್ಟಿರುವುದು ಒಂದು ನ್ಯೂನತೆಯಾಗಿ ತೋರುವುದು ಸಹಜ. ಆದರೆ ಅದೇ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ವೈಶಿಷ್ಟ್ಯ.

ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರ ವಸ್ತುವಿನ ನಡೆವಳಿಕೆಯನ್ನು ವರ್ಣಿಸಲು ಉಪಯುಕ್ತವಾದ ಒಂದು ವೈಜ್ಞಾನಿಕ ಪರಿಭಾಷೆಯನ್ನು ಒದಗಿಸಿರುವುದಲ್ಲದೆ ವಸ್ತುವಿನ ಎರಡು ಮುಖ್ಯ ದೃಗ್ಗೋಚರ ಗುಣಗಳ ಮೇಲೆ ಬೆಳಕು ಬೀರಿದೆ. ಅವುಗಳಲ್ಲಿ ಮೊದಲನೆಯದು **ಶಕ್ತಿ**. ಇದು ನಮಗೆ ಪರಿಚಿತ. ಎರಡನೆಯದು **ಜಡೋಷ್ಣ** (entropy). ಒಂದು ಮಂಡಲದ ಉಷ್ಣಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಯಾಂತ್ರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನಾಗಿ ಪರಿವರ್ತಿಸಲು ಯತ್ನಿಸಿದಾಗ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಒದಗದ ಶಕ್ತಿಯ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ಹೀಗೆಂದು ಕರೆಯುತ್ತೇವೆ. ಈ ಭಾವನೆ ನಮಗೆ ಹೊಸತು. ಇವೆರಡೂ ಮೂಲಭೂತ ಪರಿಮಾಣಗಳು. ಏಕೆಂದರೆ ಭೌತ ಘಟನಾವಳಿಗಳ ಗತಿಯನ್ನೆಲ್ಲ ಸಮರ್ಪಕವಾಗಿ ವಿವರಿಸಲು ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಎರಡು ವ್ಯಾಖ್ಯೆಗಳು ಸಾಕು :

1 ವಿಶ್ವದ ಶಕ್ತಿಯ ಪರಿಮಾಣ ಸ್ಥಿರ
2 ವಿಶ್ವದ ಜಡೋಷ್ಣ ಕ್ರಮೇಣ ಏರುತ್ತಿದೆ.

ಇವು ಕ್ರಮವಾಗಿ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ಮತ್ತು ಎರಡನೆ ನಿಯಮಗಳ ಸಾರಾಂಶ. ಶಕ್ತಿ ಮತ್ತು ಜಡೋಷ್ಣಗಳಿಗೂ ವಸ್ತುವಿನ ಇತರ ಗುಣಗಳಿಗೂ ಇರುವ ಸಂಬಂಧ ನಮಗೆ ಅರ್ಥವಾದರೆ ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಸನ್ನಿವೇಶದಲ್ಲಿ ಒಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ಎಷ್ಟರಮಟ್ಟಿಗೆ ನಡೆಯಬಹುದು ಎಂಬುದನ್ನು ನಾವು ಸುಲಭವಾಗಿ ಊಹಿಸಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ $A+B \rightleftharpoons C+D$ ಎಂಬ ಪರಾವರ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಪರಿಶೀಲಿಸಿ. ಕಾಲಕ್ರಮದಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಾಪನೆಯಾಗುವುದಷ್ಟೆ. ಈ ಕ್ರಿಯೆಯ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಮೌಲ್ಯವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಲು ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ನಡೆಸುವ ಅಗತ್ಯವಿಲ್ಲ. ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳಾದ A, B, C, D ಗಳನ್ನು ಪರಿಶುದ್ಧ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಅವುಗಳ ವೈಯಕ್ತಿಕ ಗುಣಗಳನ್ನು ಅಭ್ಯಸಿಸಿ ಬಂದ ಫಲಿತಾಂಶಗಳ ನೆರವಿನಿಂದ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆಯನ್ನು, ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಸದೆ, ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. ಅಲ್ಲದೆ ತಾಪ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾದಂತೆ ಅದರ ಬೆಲೆ ಹೇಗೆ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವುದು ಎಂಬುದನ್ನು ಸಹ ತೀರ್ಮಾನಿಸಲು ಸಾಧ್ಯ.

1·2 ಮಂಡಲ

ವಸ್ತುವಿನ ನಡೆವಳಿಕೆಯನ್ನು ಅರಿಯಲು ನಿಯಂತ್ರಿತ ಪ್ರಯೋಗಗಳನ್ನು ನಡೆಸಬೇಕಾಗುವುದು. ಇದರ ಸಲುವಾಗಿ ಭೌತ ಜಗತ್ತಿನ ಒಂದು ತುಣುಕನ್ನು ಆಯ್ದುಕೊಂಡು ಅದರ ಮೇಲೆ ಪ್ರಯೋಗ ನಡೆಸುವುದು ವಾಡಿಕೆ. ಇಂಥ ಪ್ರಯೋಗ ಪದಾರ್ಥವೇ ಮಂಡಲ (system). ಇದಕ್ಕೆ ಹೊರತಾದ ವಿಶ್ವದ ಉಳಿದ ಭಾಗವೆ **ಪರಿಸರ** (surroundings). ಕೆಲವು ವೇಳೆ ಪರಿಸರ ಮಂಡಲದ ತಾಪ ಅಥವಾ ಒತ್ತಡವನ್ನು ನಿಯಂತ್ರಿಸುತ್ತಿರಬಹುದು. ಹೀಗಾಗಬೇಕೆಂಬ ನಿಯಮವಿಲ್ಲ. ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ಪ್ರಯೋಗಗಳಲ್ಲಿ ಪರಿಸರದ ಪ್ರಭಾವಗಳನ್ನು ನಿಯಂತ್ರಿಸಬಹುದು ಮತ್ತು ಅವುಗಳನ್ನು ಅಳೆಯಲು ಸಾಧ್ಯ. ಮಂಡಲವನ್ನು ಪರಿಸರದಿಂದ ಬೇರ್ಪಡಿಸುವ ಎಲ್ಲೆಗಳು ಸ್ಪಷ್ಟವಾಗಿರಬಹುದು ಅಥವಾ ಕಾಲ್ಪನಿಕವಾಗಿರಬಹುದು. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಉದಾಹರಣೆಯಿಂದ ಈ ಪದಗಳ ಅರ್ಥ ಮನದಟ್ಟಾಗುತ್ತದೆ. ಒಂದು ಗಾಜಿನ ಬೀಕರ್‌ನಲ್ಲಿ ನೀರನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಅದರಲ್ಲಿ ಉಪ್ಪನ್ನು ವಿಲೀನಗೊಳಿಸಿ ದ್ರಾವಣ ಮಾಡಿ. ಉಪ್ಪಿನ ದ್ರಾವಣತೆಗೂ ಗಾಜಿನ ಬೀಕರ್‌ಗೂ ಸಂಬಂಧವಿಲ್ಲ. ಇಲ್ಲಿ ಉಪ್ಪು ಮತ್ತು ನೀರು ಮಂಡಲ. ಬೀಕರ್ ಪರಿಸರದ ಭಾಗ. ಏಕೆಂದರೆ ನಾವು ದ್ರಾವಣ ತಯಾರಿಸಲು ಉಪಯೋಗಿಸಿದ ಪಾತ್ರೆ ಗಾಜು ಅಥವಾ ಪಿಂಗಾಣಿಯಿಂದ ಮಾಡಲ್ಪಟ್ಟಿರಬಹುದು. ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿರುವ ಉಪ್ಪಿನ ಸಾರತೆ ಪಾತ್ರೆಯ ಸ್ವಭಾವವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಉಪ್ಪಿನ ದ್ರಾವಣತೆ ಎಂಬ ಗುಣ ಉಪ್ಪು–ನೀರು ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದ್ದು, ಉಪ್ಪು–ನೀರು ಬೀಕರ್ ಸಮುದಾಯವನ್ನಲ್ಲ. ಈಗ ಬೇರೊಂದು ಸಂದರ್ಭವನ್ನು ವಿವೇಚಿಸೋಣ. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ರಾಶಿ ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರಕ್ಕೂ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಕ್ಕೂ ಇರುವ ಸಂಬಂಧವನ್ನು ಅಳೆಯುವಾಗ ಅದನ್ನು ಕೂಡಿಟ್ಟಿರುವ ಕೋಶದ ಸ್ವಭಾವವನ್ನು ಕಡೆಗಾಣಿಸುವಂತಿಲ್ಲ. ಅಘರ್ಷಕ (frictionless) ಕೊಂತದಿಂದ ಸಜ್ಜಾಗಿರುವ ಒಂದು ಉಕ್ಕಿನ ಕೊಳವೆಯಲ್ಲಿ ಅನಿಲವೊಂದನ್ನು ಕೂಡಿಟ್ಟು ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿಸಿದರೆ ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಗಾತ್ರ ಸಂಕೋಚನ ಅನಿಲದ ಸ್ವಭಾವವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇಲ್ಲಿ ಒತ್ತಡ–ಗಾತ್ರ ಸಂಬಂಧ ಅನಿಲ ಮಂಡಲದ ಗುಣ. ಆದರೆ ಅದೇ ಅನಿಲವನ್ನು ಒಂದು ರಬ್ಬರ್ ಬಲೂನ್‌ನಲ್ಲಿ ಕೂಡಿಟ್ಟದ್ದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ವೀಕ್ಷಿತ ಗಾತ್ರ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಅನಿಲದ ಗುಣ ಮತ್ತು ಬಲೂನ್‌ನ ಸ್ಥಿತಿಸ್ಥಾಪಕ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ ಎರಡಕ್ಕೂ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುದು. ಆಗ ಅನಿಲವನ್ನು ಒಳಗೊಂಡ ಬಲೂನ್ ಮಂಡಲ ಎನಿಸಿಕೊಳ್ಳುವುದು.

ಮಂಡಲ ಮತ್ತು ಪರಿಸರಗಳ ನಡುವೆ ವಸ್ತು ಮತ್ತು ಶಕ್ತಿಗಳು ವಿನಿಮಯವಾಗುವಂತಿದ್ದರೆ **ತೆರೆದ ಮಂಡಲ** (open system) ಎಂದೂ ಅವೆರಡರ ನಡುವೆ ಶಕ್ತಿ ವಿನಿಮಯಕ್ಕೆ ಮಾತ್ರ ಆಸ್ಪದವಿದ್ದರೆ **ಮುಚ್ಚಿದ ಮಂಡಲ** (closed system)

ಎಂದೂ ವಸ್ತು ಮತ್ತು ಶಕ್ತಿ ಎರಡರ ವಿನಿಮಯಕ್ಕೂ ಅವಕಾಶವಿರದಿದ್ದರೆ **ನಿರ್ಲಿಪ್ತ ಮಂಡಲ** (isolated system) ಎಂದೂ ಕರೆಯಲಾಗುವುದು.

1·3 ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ಸಮತೋಲನ

ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವ ಮಂಡಲಗಳೊಡನೆ ಮಾತ್ರ ನಮ್ಮ ವ್ಯವಹಾರ. ತಾಪ, ಸಾಂದ್ರತೆ, ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಂಯೋಜನೆ ಮೊದಲಾದ ಮಂಡಲದ ದೃಗ್ಗೋಚರ ಗುಣಗಳು ಕಾಲಕ್ರಮಿಸಿದಂತೆ ವ್ಯತ್ಯಾಸಹೊಂದದೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದೆ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿತಿ. ಒಂದು ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಲು ಎಷ್ಟುಕಾಲ ಹಿಡಿಯುವುದು, ಕ್ರಿಯೆಯ ದರವೇನು ಎಂಬುದನ್ನು ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರ ತಿಳಿಸದು. ಆದರೆ ಅದರ ಸಹಾಯದಿಂದ ಒಂದು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಕ್ರಿಯೆ ತಾತ್ತ್ವಿಕವಾಗಿ ನಡೆಯಬಲ್ಲುದೆ ಎಂಬುದನ್ನು ತರ್ಕಿಸಬಹುದು. ಈ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ವ್ಯಾಪ್ತಿ ಸೀಮಿತವಾದುದು. ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ರೀತ್ಯಾ ಒಂದು ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವ ಸಾಧ್ಯತೆ ಇದ್ದರೆ ಪ್ರಯೋಗಶಾಲೆಯಲ್ಲಿ ಅದನ್ನು ಸಾಧಿಸಲು ಯತ್ನಿಸುವುದು ಸರಿ. ಆದರೆ ಅದೇ ಕ್ರಿಯೆ ತಾತ್ತ್ವಿಕವಾಗಿ ಅಸಾಧ್ಯ ಎಂದು ತೀರ್ಮಾನಿಸಲ್ಪಟ್ಟಾಗ ಅದರ ಪುನರಾವರ್ತನೆಗೆ ಯತ್ನಿಸುವುದು ದಡ್ಡತನ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಪ್ರಕಾರ ಅತ್ಯುನ್ನತ ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಗ್ರ್ಯಾಫೈಟನ್ನು ವಜ್ರವಾಗಿ ಮಾರ್ಪಡಿಸಬಹುದೆಂದು ತಾತ್ತ್ವಿಕವಾಗಿ ತೀರ್ಮಾನಿಸಲಾಯಿತು. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ ಈ ಪರಿವರ್ತನೆಗೆ ಸತತ ಪ್ರಯತ್ನ ನಡೆದು ಕೊನೆಗೆ ಅದರಲ್ಲಿ ಮಾಯ್‌ಸನ್ ಯಶಸ್ವಿಯಾದ.

ಸಮತೋಲನವನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸುವ ಪ್ರಧಾನ ಅಂಶಗಳು ಮೂರು. ಮೊದಲನೆಯದಾಗಿ ಮಂಡಲದಲ್ಲೆಲ್ಲ ಅದರ ಮೆಕಾನಿಕ ಲಕ್ಷಣಗಳು ಏಕಪ್ರಕಾರವಾಗಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರತಕ್ಕದ್ದು. ಅಂದರೆ ಅಲ್ಲಲ್ಲೆ ಸರಿದೂಗದ ಬಲಗಳು ಇರಬಾರದು. ಏಕೆಂದರೆ ಅವುಗಳ ದೆಸೆಯಿಂದ ಗಾತ್ರ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುತ್ತ ಹೋಗುವುದರಿಂದ ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ಕರಾರುವಾಕಾಗಿ ವಿವರಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಾಗದು. ಮಂಡಲದ ಎಲ್ಲ ಕಡೆ ಅದರ ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಂಯೋಜನೆ ಏಕರೀತಿಯಾಗಿರಬೇಕು. ಇದು ಎರಡನೆಯ ಲಕ್ಷಣ. ನಿವ್ವಳ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಅವಕಾಶ ಇರಬಾರದು. ಸಮತೋಲನ ಮಂಡಲದ ಮೂರನೆಯ ಹಾಗೂ ಅತಿ ಮುಖ್ಯ ಲಕ್ಷಣವೆಂದರೆ ಅದರ ಎಲ್ಲ ಕಡೆ ತಾಪ ಪರಿಸರದ ತಾಪಕ್ಕೆ ಸಮನಾಗಿರುವುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಚಲ ಕೊಂತವುಳ್ಳ ಕೊಳವೆಯಲ್ಲಿ ಬಂಧಿತವಾಗಿರುವ ಅನಿಲವನ್ನು ಪರೀಕ್ಷಿಸೋಣ. ಕೊಂತ ಚಲಿಸದೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ ಅನಿಲದ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ವಿವರಿಸಲು ಅದರ ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ತಾಪಗಳನ್ನು ಸೂಚಿಸಿದರೆ ಸಾಕು. ಅದೇ ಕೊಂತ ಚಲಿಸಲು ಪ್ರಾರಂಭಿಸಿದರೆ ಅನಿಲದ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ಒಂದು ತಾಪ ಮತ್ತು ಒಂದು ಒತ್ತಡದಿಂದ ವರ್ಣಿಸಲು ಸಾಧ್ಯ

ವಿಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ ಚಲನೆಯಲ್ಲಿರುವ ಕೊಂತದ ಪಕ್ಕದಲ್ಲಿರುವ ಅನಿಲ ಪದರಗಳು ಸಂಪೀಡಿತ ವಾಗಿ ಬಿಸಿಯಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಕೊಳವೆಯ ಇನ್ನೊಂದು ತುದಿಯಲ್ಲಿರುವ ಅನಿಲ ಯಥಾಸ್ಥಿತಿ ಯಲ್ಲಿ ಇರುವುದು. ಈ ಸಂದರ್ಭದಲ್ಲಿ ಇಡೀ ಅನಿಲಕ್ಕೆ ಅನ್ವಯಿಸುವ ಒಂದು ತಾಪ ಮತ್ತು ಒಂದು ಒತ್ತಡ ಎಂಬುದೇ ಇಲ್ಲ. ಹೀಗೆ ಕಾಲ ಮತ್ತು ಆಕಾಶಗಳಲ್ಲಿ ಪದಾರ್ಥದ ದೃಗ್ಗೋಚರ ಗುಣಗಳು ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುತ್ತಿದ್ದರೆ ಮಂಡಲ ಅಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿತಿ ಯಲ್ಲಿದೆ (non-equilibrium state) ಎನ್ನುತ್ತಾರೆ. ಇದು ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ವ್ಯಾಪ್ತಿಗೆ ಹೊರತು.

1·4 ಸ್ಥಿತಿ ಮತ್ತು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳು

ಪ್ರಯೋಗ ಮಂಡಲದ ಎಲ್ಲೆಯನ್ನು ಗುರುತಿಸಿದ ಅನಂತರ ಅದರ ಗುಣ ಪರಿಶೀಲನೆ ಮತ್ತು ನಿಕರ ವಿವರಣೆ ಮುಂದಿನ ಕೆಲಸ. ಇದರ ಉದ್ದೇಶವಿಷ್ಟೆ. ನಮ್ಮ ವಿವರಣೆಯನ್ನು ಅಕ್ಷರಶಃ ಅನುಸರಿಸಿ ಇತರ ವಿಜ್ಞಾನಿಗಳು ಮಂಡಲವನ್ನು ಪುನರ್ರಚಿಸಿದರೆ ಅದು ಮೂಲ ಮಂಡಲದಂತೆಯೆ ವರ್ತಿಸಬೇಕು ಎಂಬುದು ಅಪೇಕ್ಷಣೀಯ. ಆದ್ದರಿಂದ ನಾವು ಕೊಟ್ಟ ವಿವರಣೆ ಸಂಕ್ಷಿಪ್ತವಾಗಿದ್ದು ಪರಿಪೂರ್ಣವಾಗಿರತಕ್ಕದ್ದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಗುರುತ್ವಾಕರ್ಷಕ ಬಲಕ್ಕೆ ಒಳಪಟ್ಟಿರುವ ಒಂದು ಕಣದ ನಡೆವಳಿಕೆಯನ್ನು ತಿಳಿಯಲು ಆಕಾಶದಲ್ಲಿ ಅದರ ಸ್ಥಾನ ಮತ್ತು ವೇಗಗಳನ್ನು ಸೂಚಿಸಿದರೆ ಸಾಕು. ಅಂದರೆ ಆಕಾಶದಲ್ಲಿ m ರಾಶಿ ಮತ್ತು x, y, z ಅಕ್ಷಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಮವಾಗಿ v_x, v_y, v_z ವೇಗ ಘಟಕಗಳುಳ್ಳ ಯಾವುದೆ ಕಣ ವಾದರೂ ಅದರ ನಡೆವಳಿಕೆ ಒಂದೇ ತೆರನಾಗಿ ಇರುವುದು. ಇದು ನಮ್ಮ ಅನುಭವ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇಂಥ ಏಕ ಕಣ ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು (state) ವಿವರಿಸಲು ಅದರ ಸ್ಥಾನ ವಿನ್ಯಾಸ ಮಾನಗಳು (positional co-ordinates) ಮತ್ತು ವೇಗಘಟಕಗಳು ಇಷ್ಟನ್ನು ಸೂಚಿಸಿದರೆ ಸಾಕು. ಕಣದ ಚಲನ ಶಕ್ತಿ ಮತ್ತು ವಿಭವ ಶಕ್ತಿ ಮುಂತಾದ ಮಂಡಲದ ಇತರ ಎಲ್ಲ ಗುಣಗಳೂ ಈ ಆರು ಸಂಖ್ಯೆಗಳನ್ನು ಆಧರಿಸಿವೆ. ಹೀಗೆ ಮಂಡಲದ ಪೂರ್ಣ ವರ್ಣನೆ ಮಾಡಿದಾಗ ಅದರ **ಸ್ಥಿತಿ ಚಿತ್ರಣ**ವಾಯಿತು ಎನ್ನುವರು. ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ಮಂಡಲಗಳು ಏಕ ಕಣ ಮಂಡಲದಷ್ಟು ಸರಳವಾಗಿ ಇರುವುದು ಅಪರೂಪ. ಒಂದು ಮೋಲ್ ಅನಿಲ ಇದಕ್ಕೆ ನಿದರ್ಶನ. ಅದರಲ್ಲಿ ಸರಿಸುಮಾರಾಗಿ 6×10^{23} ಅಣುಗಳು ಇರುವುದರಿಂದ ಅದರ ಸ್ಥಿತಿ ಚಿತ್ರಣಕ್ಕೆ $6 \times 6 \times 10^{23}$ ಸಂಖ್ಯೆಗಳು ಅಗತ್ಯ ಎಂಬಂತೆ ತೋರುವುದು. ವಾಸ್ತವವಾಗಿ ಅಷ್ಟು ಮಾಹಿತಿ ಬೇಕಾಗಿಲ್ಲ. ಒಂದು ಮೋಲ್ ಅನಿಲದ ಸ್ಥಿತಿ ಚಿತ್ರಣಕ್ಕೆ ಒತ್ತಡ, ಗಾತ್ರ ಮತ್ತು ತಾಪ ಈ ಮೂರರ ಪೈಕಿ ಯಾವುದಾದರೂ ಎರಡನ್ನು ತಿಳಿಸಿದರೆ ಸಾಕು.

ಒಂದು ಜಟಿಲ ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿ ಚಿತ್ರಣ ಇಷ್ಟು ಸರಳಗೊಂಡುದಾದರೂ ಹೇಗೆ

ಎನಿಸದಿರದು. ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರಕ್ಕೆ ಸಾಮಾನ್ಯ ಪ್ರಯೋಗಗಳಿಂದ ದೊರೆತ ಫಲಿತಾಂಶ ಗಳು ಆಧಾರವಾಗಿರುವುದೆ ಇದಕ್ಕೆ ಕಾರಣ. ಈ ಪ್ರಯೋಗಗಳಲ್ಲಿ ನಾವು ಬಳಸುವ ಉಪ ಕರಣಗಳೂ ಸರಳವಾದವುಗಳೆ. ಮೀಟರ್ ಸ್ಕೇಲ್‌ಗಳು ತಾಪಮಾಪಕಗಳು, ಒತ್ತಡ ಸೂಚಿಗಳು ಇತ್ಯಾದಿ ಉಪಕರಣಗಳು ಅಥವಾ ಅವುಗಳ ಸುಧಾರಿತ ಮಾದರಿಗಳನ್ನು ಬಳಸಿ ಮಂಡಲದ ಗುಣಗಳನ್ನು ಪರೀಕ್ಷಿಸುತ್ತೇವಷ್ಟೆ. ಈ ಉಪಕರಣಗಳ ಪೈಕಿ ಯಾವು ದೊಂದೂ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದೊಂದು ಕಣದ ನಡೆವಳಿಕೆಯನ್ನು ಗ್ರಹಿಸಲಾರದು. ಬದಲಾಗಿ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿರುವ ಇಡೀ ಕಣಸಮುದಾಯದ ಸಾಮೂಹಿಕ ವರ್ತನೆಯ ಫಲ ವಾಗಿ ವ್ಯಕ್ತವಾಗುವ ಗುಣಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ಗುರುತಿಸಬಲ್ಲವು. ಅಂದರೆ ಈ ಉಪಕರಣ ಗಳು ಅಣು ಪರಮಾಣುಗಳಂಥ ಸೂಕ್ಷ್ಮ ಕಣಗಳ ವರ್ತನೆಯನ್ನು ಗ್ರಹಿಸಲಾರದಷ್ಟು ದೊಡ್ಡವು ಎಂದಾಯಿತು. ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ಪ್ರಯೋಗಗಳಲ್ಲಿ ನಾವು ಇಂಥ ಉಪಕರಣ ಗಳನ್ನು ಬಳಸುವುದರಿಂದಲೆ ಒಂದು ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿ ಚಿತ್ರಣಕ್ಕೆ ಅಗತ್ಯವಾದ ದೃಗ್ಗೋ ಚರ ಗುಣಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ಅವಲಂಬಿಸಿದ್ದೇವೆ. ಹೀಗೆ ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿ ಚಿತ್ರಣಕ್ಕೆ ಅಗತ್ಯವಾದ ದೃಗ್ಗೋಚರ ಗುಣಗಳನ್ನು ಮಂಡಲದ **ಸ್ಥಿತಿ ಚಲಪರಿಮಾಣಗಳು** (state variables) ಅಥವಾ **ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳು** (state functions) ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಿ ದ್ದಾರೆ. ಇವುಗಳ ನಡುವೆ ಬೈಜಿಕ ಸಂಬಂಧವುಂಟು. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ರಾಶಿ ವಸ್ತುವಿನ ಒತ್ತಡ, ತಾಪ ಮತ್ತು ಗಾತ್ರ ಪರಸ್ಪರ ಅವಲಂಬಿ ಗುಣಗಳು. ಇವುಗಳ ನಡುವಣ ಗಣಿತ ಸಂಬಂಧವನ್ನು **ಸ್ಥಿತಿ ಸಮೀಕರಣ** (equation of state) ಎನ್ನುತ್ತಾರೆ. ಆದರ್ಶ ಅನಿಲಕ್ಕೆ ಅನ್ವಯವಾಗುವ $PV=nRT$ ಎಂಬುದು ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿ ಸಮೀಕರಣವೆಂದು ನಿಮಗೆ ಗೊತ್ತು. ಒತ್ತಡ, ತಾಪ ಮತ್ತು ಗಾತ್ರ ಮಾತ್ರ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳು ಎಂದು ಭಾವಿಸಬಾರದು. ಶಕ್ತಿಯೂ ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮ. ಹಾಗೆಯೆ ಇನ್ನೂ ಕೆಲವು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳಿವೆ.

ಮಂಡಲದ ಕೆಲವು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳಿಗೆ ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ನೀಡಿ ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ಚಿತ್ರಿಸಿದಾಕ್ಷಣ ಇತರ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳ ಬೆಲೆ ಸ್ಥಿರವಾ[illegible]ಸಿ ಸರಿ. ಇದು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮದ ಮುಖ್ಯ ಲಕ್ಷಣ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಒಂದು ಮೋಲ್ [illegible]ದರ್ಶ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ ಇಷ್ಟು ಮತ್ತು ತಾಪ ಇಷ್ಟು ಎಂದು ನಾವು ಸೂಚಿಸಿದ ಕೂಡಲೆ ಅದರ ಗಾತ್ರ RT/P ಆಗಿರಲೇಬೇಕು ; ಮತ್ತು ಅದರ ಶಕ್ತಿಯು ಬೆಲೆಯೂ ಕಟ್ಟಿದಂತೆ. ಇದೇ ರೀತಿ ನಿರ್ದಿಷ್ಟರಾಶಿ ನೀರಿನ ತಾಪ ಇಷ್ಟು ಎಂದು ನಾವು ನಿಗದಿಮಾಡಿದರೆ ಆ ತಾಪದಲ್ಲಿ ನೀರಿನ ಗಾತ್ರ, ಸಾಂದ್ರತೆ, ಗ್ರಾಹ್ಯೋಷ್ಣ, ವಕ್ರೀಭವನಾಂಕ ಮೊದಲಾದವು ಅನುಗುಣ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಹೊಂದಿರುವುವು. ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿ ಬದಲಾಯಿಸಿದಾಗ ಅದರ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮ ಗಳ ಬೆಲೆಗಳೂ ಅನುಗುಣವಾಗಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುತ್ತವೆ. ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳ ಬೆಲೆಗಳಲ್ಲಿ

ತೋರುವ ಈ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳು ಮಂಡಲದ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಮತ್ತು ಅಂತಿಮ ಸ್ಥಿತಿಗಳನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುವೆ ವಿನಾ ಆ ಬದಲಾವಣೆ ಹೇಗೆ ಉಂಟಾಯಿತು ಎಂಬುದನ್ನಲ್ಲ. ಇದು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮದ ಇನ್ನೊಂದು ಮುಖ್ಯ ಲಕ್ಷಣ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಎನ್.ಟಿ.ಪಿ.ಯಲ್ಲಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಅನಿಲವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಳ್ಳೋಣ. ಅದರ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳ ಬೆಲೆಗಳು ಹೀಗಿವೆ :

$P_1 = 1$ ವಾಯುಮಾನ
$V_1 = 22{\cdot}4$ ಲೀಟರ್‌ಗಳು
$T_1 = 273°$ ನಿ.

ಮಂಡಲದ ಅಂತಿಮ ಸ್ಥಿತಿ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ಇರಲಿ :

$P_2 = 8$ ವಾಯುಮಾನಗಳು
$V_2 = 5{\cdot}6$ ಲೀಟರ್‌ಗಳು
$T_2 = 546°$ ನಿ.

ಆಗ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳು ಇಂತಿರುವುವು :

$\Delta P = P_2 - P_1 = 7$ ವಾಯುಮಾನಗಳು
$\Delta V = V_2 - V_1 = 16{\cdot}8$ ಲೀಟರ್‌ಗಳು
$\Delta T = T_2 - T_1 = 273°$ ನಿ .

ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳಲ್ಲಿ ಉಂಟಾದ ಈ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳು ಮಂಡಲ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ ಅಂತಿಮ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ಹೇಗೆ ತಲಪಿತು ಎಂಬುದನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದಿಲ್ಲ. ಈ ಸ್ಥಿತ್ಯಂತರದ ಒಂದು ಘಟ್ಟದಲ್ಲಿ ಒತ್ತಡ 100 ವಾಯುಮಾನ ಅಥವಾ 0.1 ವಾಯುಮಾನ ಆಗಿರಬಹುದು ; ತಾಪ 100° ನಿ. ಅಥವಾ 1000° ನಿ. ಮುಟ್ಟಿರಬಹುದು. ಈ ಮಧ್ಯಸ್ಥ ಬೆಲೆಗಳು ನಮಗೆ ಅಪ್ರಕೃತ. ಹಾಗೆ ಏನಾದರೂ ಒಂದು ಚಲಪರಿಮಾಣದ ಬೆಲೆ ಮಂಡಲ ಅನುಸರಿಸಿದ ಪಥಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುತ್ತಿದ್ದರೆ ಅದು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮ ಎನಿಸಿಕೊಳ್ಳಲಾರದು. ನಿದರ್ಶನವಾಗಿ ನಾವು ಮೈಸೂರಿನಿಂದ ಬೆಂಗಳೂರಿಗೆ ಪ್ರಯಾಣಮಾಡಿದರೆ ಭೂಮಿಯ ಮೇಲೆ ನಮ್ಮ ಸ್ಥಾನ ಬದಲಾದಂತಾಯಿತು. ಈ ಸ್ಥಾನ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಭೌಗೋಳಿಕವಾಗಿ ಮೈಸೂರು ಎಲ್ಲಿದೆ (ನಮ್ಮ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಸ್ಥಿತಿ) ಮತ್ತು ಬೆಂಗಳೂರು ಎಲ್ಲಿದೆ (ನಮ್ಮ ಅಂತಿಮ ಸ್ಥಿತಿ) ಎಂಬುದನ್ನುಮಾತ್ರ ಅವಲಂಬಿಸಿದೆ. ಇಲ್ಲಿ ವ್ಯಕ್ತಿಯ ಸ್ಥಾನ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮವಿದ್ದಂತೆ. ಅದೇ ನಾವು ಕ್ರಮಿಸಿದ ದೂರದ ವಿಷಯ ಹಾಗಲ್ಲ. ನಾವು ಮೈಸೂರಿನಿಂದ ಹೊರಟು ಮಂಡ್ಯ–ಚನ್ನಪಟ್ಟಣ–ರಾಮನಗರ ಮಾರ್ಗವಾಗಿ ಅಥವಾ ಮಳವಳ್ಳಿ–ಕನಕಪುರ ಮಾರ್ಗವಾಗಿ ಬೆಂಗಳೂರನ್ನು ತಲಪಿರಬಹುದು. ಈ

ಎರಡು ಸಂದರ್ಭಗಳಲ್ಲೂ ನಾವು ಕ್ರಮಿಸಿದ ದೂರ ಬೇರೆ ತಾನೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಪ್ರಯಾಣದ ದೂರ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮವಲ್ಲ ಎಂಬುದು ಸ್ಪಷ್ಟ.

1·5 ತಾಪ

ಈ ಭಾವನೆಯ ಉಗಮ ಹೀಗಿದೆ. ಅನೇಕ ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳು ವಸ್ತುವಿನ ಕಾವನ್ನು (hotness) ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದು ಗೊತ್ತಾಯಿತು. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಅದನ್ನು ಅಳೆಯಬಲ್ಲ ಒಂದು ಸಾಧನವನ್ನು ರೂಪಿಸುವ ಅಗತ್ಯ ಬಿತ್ತು. ಇಂಥ ತಾಪಮಾಪಕ ದಲ್ಲಿ ಪಾದರಸವನ್ನು ಬಳಸುವುದು ಸೂಕ್ತ ಎನಿಸಿತು. ತಾಪಮಾಪಕವನ್ನು ಮಂಜು ಗಡ್ಡೆಯ ನೀರಿನಲ್ಲಿ ಇಟ್ಟಾಗ ಅದರಲ್ಲಿಯ ಪಾದರಸದ ಮಟ್ಟವನ್ನು ಗುರುತಿಸಿ ಕೊಂಡು ಅದನ್ನು ಸೊನ್ನೆ ಡಿಗ್ರಿ ತಾಪ ಎಂದು ಕರೆದರು. ಅದೇ ತಾಪಮಾಪಕವನ್ನು ಒಂದು ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಕುದಿಯುತ್ತಿರುವ ನೀರಿನಲ್ಲಿ ಇಟ್ಟಾಗ ಪಾದರಸದ ಮಟ್ಟ ಏರಿ ಒಂದೆಡೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿ ನಿಂತಿತು. ಅದನ್ನೆ 100 ಡಿಗ್ರಿ ತಾಪ ಎಂದರು. ಇವೆರಡರ ನಡುವಣ ಉದ್ದವನ್ನು 100 ಸಮಭಾಗಗಳಾಗಿ ಗುರುತಿಸಿ ಪ್ರತಿಯೊಂದನ್ನೂ ಒಂದು ಡಿಗ್ರಿ ಸೆಂಟಿಗ್ರೇಡ್ ತಾಪ ಎಂದು ಕರೆಯಲಾಯಿತು. ಅಂದರೆ ತಾಪ ಎಂಬುದು ರೇಖೀಯ ವಾಗಿ ಪಾದರಸದ ಗಾತ್ರಾವಲಂಬಿ ಎಂದಾಯಿತು. ತಾಪಮಾಪಕದಲ್ಲಿ ಪಾದರಸದ ಬದಲು ಬೇರೊಂದು ದ್ರವವನ್ನು ಉಪಯೋಗಿಸಿದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ದೊರೆಯುವ ತಾಪಮಾನವೂ ಬೇರೆಯೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ನೀರನ್ನುಳ್ಳ ತಾಪಮಾಪಕವನ್ನು ಮೇಲೆ ಹೇಳಿದಂತೆಯೆ ರಚಿಸಲಾಗಿದೆ ಎನ್ನಿ. ಈ ಎರಡು ತಾಪಮಾಪಕಗಳನ್ನೂ ಮಂಜುಗಡ್ಡೆಯ ನೀರಿನಲ್ಲಿಟ್ಟು ಅದರ ತಾಪವನ್ನು ನಿಧಾನವಾಗಿ ಹೆಚ್ಚಿಸುತ್ತಾ ಹೋದರೆ ಪಾದರಸವುಳ್ಳ ತಾಪಮಾಪಕ 4° ಸೆಂ.ತೋರಿಸುವಾಗ ಜಲತಾಪಮಾಪಕ $-0·36°$ಸೆಂ. ತೋರಿಸುವುದು. ಹೀಗಾಗಲು 0–4° ಮಿತಿಯಲ್ಲಿ ಪಾದರಸ ಕ್ರಮೇಣ ವಿಕಸಿಸಿದರೆ ತದ್ವಿರುದ್ಧವಾಗಿ ನೀರು ಸಂಕುಚಿಸು ವುದು ಕಾರಣ. ಆದ್ದರಿಂದ ತಾಪವನ್ನು ಅಳೆಯಲು ಜಲತಾಪಮಾಪಕವನ್ನು ಬಳಸಿದ್ದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ಆಗ ನಾವು 'ಪದಾರ್ಥದ ಕಾವು ಏರಿದಂತೆ ತಾಪ ಕೆಲವು ವೇಳೆ ಏರುವುದು ಮತ್ತು ಕೆಲವು ವೇಳೆ ಇಳಿಯುವುದು' ಎಂದು ಹೇಳಬೇಕಾಗುತ್ತಿತ್ತು. ಹೀಗೆ ಒಂದೇ ಪದಾರ್ಥದ ಸಂಪರ್ಕದಲ್ಲಿರುವ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ತಾಪಮಾಪಕಗಳು ತೋರಿಸುವ ತಾಪದ ತೋರಂಕೆಗಳಲ್ಲಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಇರುವುದು ಸ್ವಾಭಾವಿಕ. ನೀರಿನ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು ಮತ್ತು ಕುದಿಬಿಂದುಗಳಲ್ಲಿ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ತಾಪಮಾಪಕಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ 0° ಸೆಂ. ಮತ್ತು 100° ಸೆಂ. ತೋರಿಸಿದರೂ ಮಧ್ಯಸ್ಥ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ಅವು ತೋರುವ ಅಂಕೆಗಳೆ ಬೇರೆ ಎಂಬುದು ಮುಂದಿನ ಪಟ್ಟಿಯಿಂದ ವಿದಿತ.

ಸ್ಥಿರಗಾತ್ರ ಹೈಡ್ರೊ-ಜನ್ ತಾಪಮಾಪಕ $t(P)$	ಸ್ಥಿರಗಾತ್ರ ವಾಯು ತಾಪಮಾಪಕ $t(P)$	ಪ್ಲ್ಯಾಟಿನಂ ನಿರೋಧ ತಾಪಮಾಪಕ $t(R)$	ಉಷ್ಣಯುಗ್ಮ t (e.m.f.)	ಪಾದರಸ ತಾಪಮಾಪಕ $t(l)$
0	0	0	0	0
20	20·008	20·240	20·150	20·091
40	40·001	40·360	40·297	40·111
60	59·990	60·360	60·293	60·086
80	79·987	80·240	80·147	80·041
100	100	100	100	100

ಒಬ್ಬ ಸಂಶೋಧಕನ ಪ್ರಯೋಗವನ್ನು ಮತ್ತೊಬ್ಬ ಸಂಶೋಧಕ ಕರಾರುವಾಕಾಗಿ ಪುನರಾವರ್ತಿಸಬೇಕಾದರೆ ಸುಲಭವಾಗಿ ದೊರೆಯುವ ಒಂದು ಪದಾರ್ಥವನ್ನು ಆರಿಸಿ ಕೊಂಡು ಅದರ ಯಾವ ಗುಣವನ್ನು ಸುಲಭವಾಗಿ ಅಳೆಯಬಹುದೊ ಅದನ್ನು ಆಧಾರವಾಗಿ ಇಟ್ಟುಕೊಂಡು ತಾಪಮಾಪಕವನ್ನು ರಚಿಸುವುದು ಅಗತ್ಯ. ಇದರ ಸಲುವಾಗಿ ಒಂದು ಉಪಾಯ ಹೂಡಿದ್ದಾರೆ. **ಅತಿ ಕಡಮೆ ಸಾಂದ್ರತೆ ಮತ್ತು ಸ್ಥಿರಗಾತ್ರವುಳ್ಳ ಎಲ್ಲ ಅನಿಲಗಳ ಒತ್ತಡ ತಾಪ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳಿಗೆ (ಪಾದರಸದ ಮಾನದಲ್ಲಿ ಅಳೆದಾಗ) ಏಕರೀತಿಯಾದ ಪ್ರತಿಕ್ರಿಯೆ ತೋರಿಸುವುವು** ಎಂದು ಪ್ರಯೋಗಗಳಿಂದ ಗೊತ್ತಾಗಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ತಾಪವನ್ನು ಸ್ಥಿರ ಗಾತ್ರವುಳ್ಳ ಪರಿಪೂರ್ಣ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ರೇಖೀಯ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಎಂದು ವ್ಯಾಖ್ಯೆಮಾಡಬಹುದು. ಇದನ್ನೆ ಬೈಜಿಕವಾಗಿ ವ್ಯಕ್ತಪಡಿಸಿದರೆ

$$P = P_0 + P_0 \alpha t$$

ಅಂದರೆ $$t = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{P - P_0}{P_0}\right)$$

ಇಲ್ಲಿ

t = ತಾಪ

P_0 = ಸೊನ್ನೆ ಡಿಗ್ರಿ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ

$\frac{1}{\alpha}$ = ಡಿಗ್ರಿಯ ಸ್ಕೇಲನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವ ಒಂದು ಸ್ಥಿರ

ತಾಪ t_1 ಮತ್ತು t_2 ಆಗಿದ್ದಾಗ ಆದರ್ಶ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ ಕ್ರಮವಾಗಿ P_1 ಮತ್ತು P_2 ಆಗಿದ್ದರೆ

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_0 (1+\alpha t_1)}{P_0 (1+\alpha t_2)}$$

ಅಂದರೆ $$\frac{P_1}{P_2} = \frac{(1/\alpha) + t_1}{(1/\alpha) + t_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

ಇಲ್ಲಿ $$T = (1/\alpha) + t$$
$$= 273{\cdot}15 + t$$

T ಪರಿಮಾಣವನ್ನು **ನಿರಪೇಕ್ಷ** ಅಥವಾ **ಕೆಲ್ವಿನ್ ತಾಪ** ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಿದ್ದಾರೆ. ಇದು ವಸ್ತು ರಚನೆಯಿಂದ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗದ ನಂಬಲರ್ಹವಾದ ತಾಪಮಾನವಾದ್ದರಿಂದ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಲ್ಲಿ ಇದಕ್ಕೆ ಪ್ರಾಶಸ್ತ್ಯ.

1·6 ಕೆಲಸ ಮತ್ತು ಉಷ್ಣ

ಮೆಕಾನಿಕ ಗಣಿತ ವಿಭಾಗದ ಪ್ರಕಾರ ಬಲ ಮತ್ತು ದೂರಗಳ ಗುಣಲಬ್ಧವೆ ಕೆಲಸ. ಅಂದರೆ ಒಂದು ಯಾಂತ್ರಿಕ ಮಂಡಲದ ಶಕ್ತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗಲು ಕೆಲಸ ಒಂದು ಸಾಧನ. ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವ ಶಕ್ತಿಯಿಂದಲೂ ಕೆಲಸ ತೆಗೆಯಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಒಂದು ಆಂತರಿಕ ದಹನ ಎಂಜಿನ್‌ನಲ್ಲಿ ಉರುವಲು ದಹಿಸಿದಾಗ ಹುಟ್ಟುವ ಬಿಸಿ ಅನಿಲಗಳು ಕೊಂತವನ್ನು ದಬ್ಬುವುದರಿಂದ ಅದು ಒತ್ತಡ–ಗಾತ್ರ ಕೆಲಸಮಾಡುತ್ತದೆ. ಇದೇ ರೀತಿ ವಿದ್ಯುತ್ ಮತ್ತು ವಿಭವ ಶಕ್ತಿಗಳನ್ನು ಕೆಲಸದಲ್ಲಿ ತೊಡಗಿಸಬಹುದು. ಕೆಲಸಮಾಡುವಾಗ ಸ್ಥಾನಪಲ್ಲಟನ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ಬಲಪ್ರಯೋಗವಾಗುವುದರಿಂದ ಕೆಲಸವನ್ನು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ವ್ಯವಸ್ಥಿತ ಚಲನೆ ಎಂದೂ ವ್ಯಾಖ್ಯೆ ಮಾಡಿದ್ದಾರೆ.

ಉಷ್ಣದ ಭಾವನೆ ಅರ್ಥವಾಗುವುದು ಸ್ವಲ್ಪ ಕಷ್ಟ. ಅದು ಹರಿಯುವ ಗುಣವುಳ್ಳ ಯಾವುದೊ ಒಂದು ಅಂಶ ಎಂದು ಹಿಂದೆ ಭಾವಿಸಲಾಗಿತ್ತು. ವಾಸ್ತವವಾಗಿ ಅದು ಪದಾರ್ಥವಲ್ಲ. ಕೆಲಸದಂತೆ ಇದು ಸಹ ಮಂಡಲಗಳ ನಡುವೆ ಶಕ್ತಿ ವಿನಿಮಯಕ್ಕೆ ಕಾರಣವಾದ ಒಂದು ಸಾಧನ. ಅದು ಒಂದು ಪದಾರ್ಥದ ತಾಪವನ್ನು ಏರಿಸಬಲ್ಲ ಶಕ್ತಿಯ ಒಂದು ರೂಪ ಎಂಬುದಂತೂ ಸತ್ಯ. ಅಪ್ರಚೋದಿತ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ (spontaneous processes) ಉಷ್ಣ ಉನ್ನತ ತಾಪದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಕಾಯದಿಂದ ಕೆಳತಾಪದಲ್ಲಿರುವ ಇನ್ನೊಂದು ಕಾಯದೆಡೆಗೆ ಪ್ರವಹಿಸುವುದು ಎಂಬುದು ಅನುಭವ. ಕೆಲವು ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದರೆ ಮತ್ತೆ ಕೆಲವು ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಡುವುದು. ಉಷ್ಣಶಕ್ತಿಯ ಒಂದು ವೈಶಿಷ್ಟ್ಯವೆಂದರೆ ಶಕ್ತಿಯ ಇತರ ರೂಪಗಳನ್ನೆಲ್ಲ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ ಪರಿವರ್ತಿಸಬಹುದು. ಆದರೆ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಮಾತ್ರ ಅವುಗಳಿಗೆ

ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಮಾರ್ಪಡಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ. ವಸ್ತುರಚನೆಯೆ ಹಾಗಿದೆ. ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಇರುವ ಎಲ್ಲ ಅಣುಗಳ ಚಲನಶಕ್ತಿಯ ಮೊತ್ತದ ಅಳತೆಯೆ ಉಷ್ಣ. ವ್ಯವಸ್ಥಿತ ಚಲನೆಯೆ ಕೆಲಸ. ಎಲ್ಲ ಅಣುಗಳನ್ನೂ ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ಹೊಡಲು ಮಂಡಲದ ಸ್ವಲ್ಪ ಉಷ್ಣ ವಿನಿಯೋಗವಾಗುವುದು ಅನಿವಾರ್ಯ. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ ಉಷ್ಣಶಕ್ತಿಯನ್ನೆಲ್ಲ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ವಿನಿಯೋಗಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ ಎನ್ನುವುದು.

ಒಂದು ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ಕೆಲಸ ಮಂಡಲ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ ಅಂತಿಮ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ಹೇಗೆ ಮುಟ್ಟಿತು ಎನ್ನುವುದಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುದು. ಇದಕ್ಕೆ ಒಂದು ಉದಾಹರಣೆಯನ್ನು ಕೊಡಬಹುದು. ಒಂದು ಕೊಳವೆಯಲ್ಲಿ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಅನಿಲ ಇದೆ ಎಂದು ಭಾವಿಸಿ. ಕೊಳವೆಯ ಬಾಯಿ ತೆರೆದರೆ ಅನಿಲ ಕೆಲಸ ಮಾಡದೆ ಸುಮ್ಮನೆ ವಿಕಸಿಸುವುದು. ಅದೇ ಅನಿಲ ಒಂದು ಕೊಂತವನ್ನು ದಬ್ಬಿಕೊಂಡು ಹೊರಬರುವಂತೆ ಏರ್ಪಡಿಸಿದರೆ ಅದರಿಂದ ಕೆಲಸ ತೆಗೆಯಲು ಸಾಧ್ಯ. ಹಾಗೆಯೆ ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾದಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳೂ ಆ ಸ್ಥಿತ್ಯಂತರ ಹೇಗೆ ಉಂಟಾಯಿತು ಎಂಬುದನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುವು. ಆದ್ದರಿಂದ **ಉಷ್ಣವಾಗಲಿ ಕೆಲಸವಾಗಲಿ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳಲ್ಲ.**

1.7 ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮ

ತಾನು ಬಳಸಿಕೊಂಡ ಶಕ್ತಿಗಿಂತ ಹೆಚ್ಚು ಕೆಲಸ ಮಾಡಬಲ್ಲ ಅಂದರೆ ನಿರಂತರ ಚಲನೆಯುಳ್ಳ ಯಂತ್ರವನ್ನು ಯಾರೂ ಇದುವರೆಗೆ ನಿರ್ಮಿಸಿಲ್ಲ. ಈ ಫಲಿತಾಂಶ ಶಕ್ತಿ ನಿತ್ಯತ್ವ ನಿಯಮಕ್ಕೆ ನಾಂದಿಯಾಯಿತು. ಅದರ ಪ್ರಕಾರ ಶಕ್ತಿ ಸೃಷ್ಟಿ ಮತ್ತು ಲಯಗಳಿಗೆ ಹೊರತಾದುದು. ಆದರೆ ಅದನ್ನು ರೂಪಾಂತರಿಸಬಹುದು. ಇದನ್ನೆ ಬೇರೊಂದು ರೀತಿಯಲ್ಲಿ ಹೇಳುವುದಾದರೆ **ನಿರ್ಲಿಪ್ತ ಮಂಡಲದ ಎಲ್ಲ ಶಕ್ತಿರೂಪಗಳ ಮೊತ್ತ ಸರ್ವಕಾಲದಲ್ಲೂ ಸ್ಥಿರ.** ಈ ವ್ಯಾಖ್ಯೆ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮ ಎಂದು ಪ್ರಸಿದ್ಧಿಯಾಗಿದೆ. ಇದನ್ನು ಮೊದಲು ನಿರೂಪಿಸಿದವನು ಜೂಲಿಯಸ್ ರಾಬರ್ಟ್ ಮೇಯರ್ (1842). ಅದರ ನಿಷ್ಕೃಷ್ಟ ಒಕ್ಕಣೆ ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್‌ನದು (1847). ಕೆಳಗಿನ ಪುರಾವೆಗಳು ಈ ನಿಯಮವನ್ನು ಸಮರ್ಥಿಸುವುವು :

(i) ಪ್ರಸಿದ್ಧವಾದ ಜೂಲ್‌ನ ಪ್ರಯೋಗದಲ್ಲಿ ಆಗುವಂತೆ ಯಾಂತ್ರಿಕಕೆಲಸ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ ಪರಿವರ್ತನೆಯಾದಾಗಲೆಲ್ಲ $4{\cdot}18 \times 10^7$ ಅರ್ಗ್‌ಗಳಷ್ಟು ಕೆಲಸ ವಿನಿಯೋಗವಾದರೆ ತಲಾ ಒಂದು ಕ್ಯಾಲೊರಿ ಉಷ್ಣ ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವುದು.

(ii) V ವೋಲ್ಟ್‌ಗಳ ವಿಭವಾಂತರದಲ್ಲಿ Q ಕೂಲಾಂಬ್‌ಗಳಷ್ಟು ವಿದ್ಯುತ್ತನ್ನು ಹಾಯಿಸಿದಾಗ ಒಂದು ವಿದ್ಯುತ್ತಾಪಕದಲ್ಲಿ ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವ ಉಷ್ಣ $QV/4{\cdot}18$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು.

(iii) ಪರಮಾಣು ವಿದಳನದಿಂದ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಸೃಷ್ಟಿಸಿದಂತೆ ಆಗಲಿಲ್ಲವೆ ಎಂದು ಎನಿಸಬಹುದು. ಆದರೆ ಪದಾರ್ಥವೂ ಶಕ್ತಿಯ ಒಂದು ರೂಪ ಎಂದು ಪರಿಗಣಿಸಿದರೆ ಈ ಅನುಮಾನ ಪರಿಹಾರವಾಗುವುದು. ಪರಮಾಣು ವಿದಳನ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಮಾಯವಾಗುವ ರಾಶಿಗೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು $E=mc^2$ ಎಂಬ ಐನ್‌ಸ್ಟೈನ್‌ನ ಸಮೀಕರಣದಿಂದ ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. ಅದರ ಪ್ರಕಾರ ನಾಶಹೊಂದಿದ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಗ್ರಾಂ ರಾಶಿಯೂ 9×10^{20} ಅರ್ಗ್ ಶಕ್ತಿಯಾಗಿ ಹೊರಬೀಳುತ್ತದೆ.

ಒಂದು ನಿರ್ಲಿಪ್ತ ಮಂಡಲ A ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ B ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ತಲಪಿದಾಗ ಮಂಡಲ ಮತ್ತು ಪರಿಸರಗಳ ಶಕ್ತಿಗಳ ಮೊತ್ತ ಯಥಾವತ್ತಾಗಿರುವುದು. A ಮತ್ತು B ಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ E_1 ಮತ್ತು E_2, A ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅದಕ್ಕೆ ನಾವು ಒದಗಿಸಿದ ಉಷ್ಣ q ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು, ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಅದು ಪರಿಸರದ ಮೇಲೆ ಮಾಡುವ ಕೆಲಸ w ಎನ್ನೋಣ. ಸರಬರಾಜಾದ ಉಷ್ಣವನ್ನೆಲ್ಲ ಕೆಲಸವಾಗಿ ಪರಿವರ್ತಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲವಾದ್ದರಿಂದ ಅದರ ಒಂದಂಶ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸಲು ವಿನಿಯೋಗವಾಗುವುದು. ಅಂದರೆ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಏರಿಕೆ

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಅನ್ವಯ

$$\Delta E = q - w \qquad \cdots\cdots (1)$$

ಮೇಲ್ಕಂಡ ಪರಿಮಾಣಗಳಲ್ಲಿ ಉಂಟಾದ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳು ಅತ್ಯಲ್ಪವಾಗಿದ್ದರೆ

$$dE = dq - dw \qquad \cdots\cdots (2)$$

ಎಂದು ಬರೆಯಬಹುದು. (1) ಮತ್ತು (2) ಸಮೀಕರಣಗಳು ನಿಯಮದ ಗಣಿತೋಕ್ತಿಗಳು.

ಉದಾಹರಣೆ

100° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ನೀರನ್ನು ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಹಬೆಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸಲು 540 ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣ ಅಗತ್ಯ. ಹಬೆಯನ್ನು ಪರಿಪೂರ್ಣ ಅನಿಲವೆಂದು ಪರಿಗಣಿಸಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ನೀರು ಹಬೆಯಾಗಿ ಹೋದಾಗ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಎಷ್ಟು ಹೆಚ್ಚುವುದು ಎಂಬುದನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಿ.

ಮಂಡಲ ಹೀರಿದ ಉಷ್ಣ $= q = 540 \times 18 = 9720$ ಕ್ಯಾ.

ಮಂಡಲ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ $= w = PV = RT = 2 \times 373 = 746$ ಕ್ಯಾ.

$\therefore$ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಏರಿಕೆ $= \Delta E = q - w$

$= 9720 - 746$

$= 8974$ ಕ್ಯಾ./ಮೋಲ್

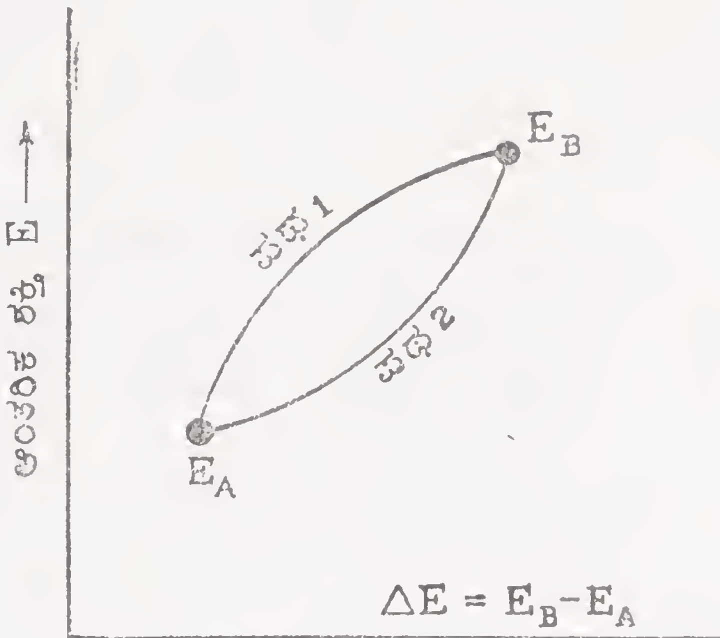
ಒಂದು ಚಕ್ರೀಯ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ (cyclic process) ಮಂಡಲ ತನ್ನ ಹಿಂದಿನ ಸ್ಥಿತಿಗೆ ವಾಪಸಾಗುವುದರಿಂದ $E_1 = E_2$ ಅಥವಾ $\triangle E = 0$. ಆಗ $q - w = 0$ ಅಥವಾ $q = w$. ಅಂದರೆ ಮಂಡಲ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ ಅದು ಹೀರಿಕೊಂಡ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ ಸಮ. P ಒತ್ತಡಕ್ಕೀಡಾದ ಒಂದು ಮಂಡಲದ ಗಾತ್ರ ಅತ್ಯಲ್ಪ ಅಂದರೆ dV ಯಷ್ಟು ಹೆಚ್ಚಿದರೆ ಮಂಡಲ ಬಾಹ್ಯ ಒತ್ತಡದ ವಿರುದ್ಧ PdV ಕೆಲಸಮಾಡಿದಂತಾಗುವುದು. ಆಗ (2) ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಕೆಳಗಿನಂತೆ ಬದಲಾಯಿಸಿಕೊಳ್ಳಬಹುದು.

$$dE = dq - PdV \qquad \cdots\cdots (3)$$

ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮವನ್ನು ಹೀಗೂ ನಿರೂಪಿಸುವುದು ರೂಢಿ.

1.8 ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮ

$\triangle E$ ಬೆಲೆ ಮಂಡಲದ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಮತ್ತು ಅಂತಿಮ ಸ್ಥಿತಿಗಳನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದೆ ವಿನಾ ಆ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ತಲಪಲು ಅದು ಅನುಸರಿಸಿದ ಪಥವನ್ನಲ್ಲ. ಒಂದು ಪಕ್ಷ ಇದು ನಿಜವಲ್ಲ ಎಂದು ಭಾವಿಸಿದರೆ ಹೊರಡುವ ಫಲಿತಾಂಶವನ್ನು ವಿವೇಚಿಸೋಣ.



ಚಿತ್ರ 1.1 : ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮವಾಗಿ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ನಿರೂಪಣೆ

ಮೇಲಿನ ಚಿತ್ರದಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿರುವಂತೆ ಮಂಡಲ A ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ B ಸ್ಥಿತಿ ತಲಪಲು ಎರಡು ಭಿನ್ನ ಮಾರ್ಗಗಳಿವೆ. ಮಂಡಲ ಒಂದನೆ ಮತ್ತು ಎರಡನೆ ಪಥಗಳನ್ನು ಅನುಸರಿಸಿದಾಗ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ $\triangle E_1$ ಮತ್ತು $\triangle E_2$ ಆಗಿರಲಿ. ಮಂಡಲ A ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ ಒಂದನೆ ಪಥದ ಮೂಲಕ B ಸ್ಥಿತಿ ಮುಟ್ಟಿದಾಗ $\triangle E_1$ ಶಕ್ತಿ ವ್ಯಯವಾದರೆ, ಅದು B ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ ಎರಡನೆ ಪಥದ ಮೂಲಕ A ಸ್ಥಿತಿಗೆ ಹಿಂತಿರುಗಿದಾಗ $\triangle E_2$ ಶಕ್ತಿ **ಸಂಪಾದನೆ**ಯಾಗುತ್ತದೆ :

$\triangle E_2 > \triangle E_1$ ಆಗಿದ್ದರೆ ಈ ಚಕ್ರೀಯ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಯ ಪುನರಾವರ್ತನೆಯಿಂದ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಸೃಷ್ಟಿಸಿದಂತಾಗುವುದು. ಇದು ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಸ್ಪಷ್ಟ ಉಲ್ಲಂಘನೆ. ಆದ್ದರಿಂದ $\triangle E_1 = \triangle E_2$ ಎಂಬ ತೀರ್ಮಾನ ಅನಿವಾರ್ಯ. ಅಂದರೆ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮ. q ಮತ್ತು w ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮಗಳಲ್ಲ. ಗಣಿತ ರೀತ್ಯಾ ಹೇಳುವುದಾದರೆ E ಯನ್ನು ಅವಕಲನ (differentiate) ಮಾಡಬಹುದು ಮತ್ತು dE ಯನ್ನು ಅನುಕಲನ ಮಾಡಬಹುದು (integrate). ಅದೆ q ಮತ್ತು dq ಗಳನ್ನು ಹೀಗೆ ಮಾಡಲಾಗದು. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ dq ಪರಿಪೂರ್ಣ ಅವಕಲವಲ್ಲ (perfect differential) ಎನ್ನುವುದು. ತಾಪ T, ಗಾತ್ರ V ಮತ್ತು ಒತ್ತಡ P ಚಲಪರಿಮಾಣಗಳು dE ಬೆಲೆ ನಿರ್ಧರಿಸುವುದರಿಂದ ಅದನ್ನು T ಮತ್ತು V ಗಳ ನಿಕರ ಅವಕಲವಾಗಿ ಸೂಚಿಸಬಹುದು.

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T dV + \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT \quad \cdots\cdots (4)$$

ಇದನ್ನು (3) ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$dq = \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T dV + \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT + PdV \cdots\cdots (5)$$

ಇದು ಸಹ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಮತ್ತೊಂದು ಗಣಿತೋಕ್ತಿ.

1·9 ಸಮತಾಪಿ ಮತ್ತು ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳು

ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ ನಡೆಸಲ್ಪಡುವ ಪರಿವರ್ತನೆಗೆ ಸಮತಾಪಿ ಬದಲಾವಣೆ (isothermal change) ಎಂದೂ ಪರಿವರ್ತನ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಮತ್ತು ಪರಿಸರಗಳ ನಡುವೆ ಉಷ್ಣ ವಿನಿಮಯವಾಗದಿದ್ದರೆ ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆ (adiabatic change) ಎಂದೂ ಕರೆಯುವರು. ಈ ಬದಲಾವಣೆಗಳಿಗೆ (4) ಮತ್ತು (5) ಸಮೀಕರಣಗಳನ್ನು ಅನ್ವಯಿಸಿ ನೋಡೋಣ.

1 ಅಣುಚಲನವಾದದ ಪ್ರಕಾರ ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಇರುವ ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ರಾಶಿ ಒಂದು ಆದರ್ಶ ಅನಿಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಗಾತ್ರ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳಿಂದ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗದು. ಅಂದರೆ

$$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T = 0$$

T ಸ್ಥಿರವಾದ್ದರಿಂದ $dT = 0$. ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (5) ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$dq = PdV \quad \cdots\cdots (6)$$

ಅಂದರೆ **ಸಮತಾಪಿ ವಿಕಸನ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ ಹೀರಿಕೊಂಡ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ ಸಮನಾಗಿ ಕೆಲಸಮಾಡುವುದು.**

2 ಸ್ಥಿರ ಗಾತ್ರದಲ್ಲಿ ಇರುವ ಒಂದು ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೀರಿಕೊಂಡರೆ $dV = 0$. ಇದನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (3) ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$dq = dE \quad \cdots\cdots (7)$$

ಅಂದರೆ ಸ್ಥಿರ ಗಾತ್ರದಲ್ಲಿ ಇರುವ ಒಂದು ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ ಹೀರಿಕೊಂಡ ಉಷ್ಣವೆಲ್ಲ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಏರಿಸಲು ವಿನಿಯೋಗವಾಗುತ್ತದೆ.

3 ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಪರಿಸರಕ್ಕೆ ಉಷ್ಣವನ್ನು ನೀಡದು; ತಾನೂ ಅದರಿಂದ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೀರದು. ಆದ್ದರಿಂದ $dq = 0$

$$\therefore \; dE = -PdV \quad \cdots\cdots (8)$$

ಅಂದರೆ ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಆದರ್ಶ ಅನಿಲದ ಮೇಲೆ ನಡೆಸಿದ ಕೆಲಸ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸಲು ವಿನಿಯೋಗವಾಗುವುದು.

ಈ ಸಂದರ್ಭದಲ್ಲಿ ಒಂದು ಮುಖ್ಯ ಸೂಚನೆ. ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ವಿವರಣೆಗಳಲ್ಲಿ ಮಂಡಲವೆ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ ಧನ (w), ಅದರ ಮೇಲೆ ನಡೆಸಲ್ಪಟ್ಟ ಕೆಲಸ ಋಣ ($-w$), ಮಂಡಲ ಹೀರಿದ ಉಷ್ಣ ಧನ (q) ಮತ್ತು ಅದು ಬಿಡುಗಡೆ ಮಾಡಿದ ಉಷ್ಣ ಋಣ ($-q$) ಎಂದು ಪರಿಗಣಿಸಲಾಗುವುದು.

1·10 ಉಷ್ಣಾಂಶ

ಒತ್ತಡ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ ಸಮೀಕರಣ (3) ರ ಪ್ರಕಾರ

$$\begin{aligned}(dq)_p &= dE + PdV \\ &= E_2 - E_1 + P(V_2 - V_1) \\ &= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)\end{aligned}$$

ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ E ನಂತೆ PV ಸಹ ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿಧರ್ಮ. ಆದ್ದರಿಂದ $(E + PV)$ ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮವೆ. ಇದೇ ಮಂಡಲದ ಉಷ್ಣಾಂಶ (heat content) ಅಥವಾ **ಎಂತಾಲ್ಪಿ.** ಇದನ್ನು H ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸುವುದು ರೂಢಿ.

$$\therefore \; (dq)_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ಅಥವಾ
$$\Delta H = dE + PdV \quad \cdots\cdots (9)$$

ಇದರಿಂದ **ಒತ್ತಡ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ ಉಷ್ಣಾಂಶ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಏರಿಕೆ ಮತ್ತು ವಿಕಸನದ ಯಾಂತ್ರಿಕ ಕೆಲಸಗಳ ಮೊತ್ತ**

ಎಂಬ ತೀರ್ಮಾನ ಹೊರಡುವುದು. ಆದರೆ ಗಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ $dV=0$ ಮತ್ತು $PdV=0$.

$$\therefore \ \Delta H = dE$$

ಅಂದರೆ ಸ್ಥಿರ ಗಾತ್ರದಲ್ಲಿ ಮಂಡಲದ ಉಷ್ಣಾಂಶ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸಕ್ಕೆ ಸಮ.

ಉದಾಹರಣೆ

100° ಸೆಂ. ಮತ್ತು 1 ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ನೀರನ್ನು ಹಬೆಯಾಗಿ ಪರಿವರ್ತಿಸಲು 9720 ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣ ಅಗತ್ಯ. ಇದೇ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ದ್ರವ ನೀರು ಮತ್ತು ನೀರಾವಿಯ ಗಾತ್ರಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ 20 ಮಿ.ಲೀ. ಮತ್ತು 30020 ಮಿ.ಲೀ. ಹಾಗಾದರೆ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ವ್ಯತ್ಯಾಸವೇನು ?

ದತ್ತಾಂಶಗಳ ಪ್ರಕಾರ

$$\Delta H = 9720 \text{ ಕ್ಯಾ.}$$

$$dV = 30020 - 20 = 30,000 \text{ ಮಿ.ಲೀ.}$$

$$\therefore \ PdV = \frac{1 \times 30000}{1000} \text{ ಲೀಟರ್–ವಾಯುಮಾನ}$$

$$= 30 \times 24 \text{ ಕ್ಯಾ.} \quad (\because 1 \text{ ಲೀ–ವಾಯುಮಾನ} = 24 \text{ ಕ್ಯಾ.})$$

$$= 720 \text{ ಕ್ಯಾ.}$$

$$9720 = dE + 720$$

$$\therefore \ dE = 9000 \text{ ಕ್ಯಾ.}$$

1·11 ಉಷ್ಣಧಾರಣ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ

ಒಂದು **ಮೋಲ್** ಪದಾರ್ಥದ ತಾಪವನ್ನು 1° ಸೆಂ.ನಷ್ಟು ಹೆಚ್ಚಿಸಲು ಅಗತ್ಯವಾದ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ ಆ ಪದಾರ್ಥದ ಉಷ್ಣಧಾರಣ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ ಎಂದು ಹೆಸರು. ಇದನ್ನು C ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸುವರು. ಅನಿಲಗಳಿಗೆ ಅನ್ವಯಿಸಿದಂತೆ ಇದಕ್ಕೆ ಎರಡು ಬೆಲೆಗಳುಂಟು, ಒಂದು ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ (C_p), ಮತ್ತೊಂದು ಸ್ಥಿರ ಗಾತ್ರದಲ್ಲಿ (C_v).

ಗಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ ಅನಿಲ PV ಕೆಲಸ ಮಾಡದು. ನಾವು ಅದಕ್ಕೆ ಕೂಡಿಸಿದ ಉಷ್ಣವೆಲ್ಲ ಅದರ ತಾಪವನ್ನು ಮತ್ತು ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಏರಿಸಲು ಉಪಯೋಗವಾಗುತ್ತದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಅನಿಲಕ್ಕೆ dq ಉಷ್ಣ ಒದಗಿಸಿದಾಗ

ಅದರ ತಾಪ dT ಯಷ್ಟು ಮತ್ತು ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ dE ಯಷ್ಟು ಏರಿದರೆ ಉಷ್ಣಧಾರಣ ಸಾಮರ್ಥ್ಯದ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಯ ಪ್ರಕಾರ

$$dE = C_v dT \qquad \cdots\cdots (10)$$

ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರ ರೀತ್ಯಾ ವ್ಯಾಖ್ಯೆ ಮಾಡಿದರೆ

$$C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_v \qquad \cdots\cdots (11)$$

$\therefore$ **ತಾಪದೊಡನೆ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಏರಿಕೆಯ ದರವೆ** C_v

ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿಯಾದರೊ ನಾವು ಒದಗಿಸಿದ ಉಷ್ಣ ಎರಡು ರೀತಿಯಲ್ಲಿ ವಿನಿಯೋಗವಾಗುವುದು : (i) ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಏರಿಸಲು ಮತ್ತು (ii) ಒತ್ತಡದ ವಿರುದ್ಧ ಅನಿಲ ವಿಕಸಿಸಲು ಅದು ಮಾಡಬೇಕಾದ ಕೆಲಸಕ್ಕಾಗಿ. ಉಷ್ಣಧಾರಣ ಸಾಮರ್ಥ್ಯದ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಯ ಪ್ರಕಾರ

$$dE + PdV = C_P dT \qquad \cdots\cdots (12)$$

$$C_P = \frac{dE + PdV}{dT}$$

$$= \frac{\delta (E + PV)}{\delta T}$$

$$\therefore C_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P \qquad \cdots\cdots (13)$$

$\therefore$ **ತಾಪದೊಡನೆ ಉಷ್ಣಾಂಶದ ಏರಿಕೆಯ ದರವೆ** C_P

1·12 $C_P - C_v$ ಸಂಬಂಧ

(11) ಮತ್ತು (13)ನೆ ಸಮೀಕರಣಗಳ ಪ್ರಕಾರ

$$C_P - C_v = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_v \qquad \cdots\cdots (14)$$

ಈಗ $H = E + PV$ ಉಕ್ತಿಯನ್ನು ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ತಾಪದ ಪರವಾಗಿ ಅವಕಲನ ಮಾಡಿದರೆ

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \qquad \cdots\cdots (15)$$

ಇದನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (14)ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$C_P - C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V \cdot (16)$$

ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು V ಮತ್ತು T ಚಲಪರಿಮಾಣಗಳ ಅವಲಂಬಿ ಎಂದು ಭಾವಿಸಿ dE ಯನ್ನು ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ವ್ಯಕ್ತಪಡಿಸಬಹುದು.

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T dV \quad \cdots\cdots (17)$$

ಈ ಉಕ್ತಿಯ ಎರಡೂ ಕಡೆಗಳನ್ನು dT ಯಿಂದ ಭಾಗಿಸಿದರೆ

$$\frac{dE}{dT} = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \cdot \frac{dV}{dT}$$

ಅಥವಾ $$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \quad (18)$$

ಈ ಸಮೀಕರಣದ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (16)ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$C_P - C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \quad \cdots\cdots (19)$$

ಅನಿಲ ಆದರ್ಶವಾಗಿದ್ದರೆ

$$PV = RT$$

$$P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = R$$

ಮತ್ತು ಅಂತರಾಣು ಬಲಗಳು ಗಣನೆಗೆ ಬಾರದಷ್ಟು ಕಡಮೆ.

$$\therefore \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T = 0$$

ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (19)ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$C_P - C_V = R \quad \cdots\cdots (20)$$

1·13 ಪರಾವರ್ತ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳು

ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಲ್ಲಿ ನಾವು ಕೈಗೊಳ್ಳುವ ಎಲ್ಲ ತೀರ್ಮಾನಗಳಿಗೆ ಪರಾವರ್ತ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳೆ ಆಧಾರ. ಒಂದು ಪ್ರಕ್ರಿಯೆ 'ಉಷ್ಣಚಲನೀಯವಾಗಿ ಪರಾವರ್ತ' ಎನಿಸಿ ಕೊಳ್ಳಬೇಕಾದರೆ ಅದನ್ನು ಅತ್ಯಂತ ನಿಧಾನವಾಗಿ ನಡೆಸಿದಾಗ ಪ್ರತಿ ಹಂತದಲ್ಲೂ ಮಂಡಲ ಪರಿಸರದೊಡನೆ ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಬೇಕು. ಪ್ರಚೋದಕ ಮತ್ತು ನಿರೋಧಕ ಬಲಗಳ ನಡುವಣ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಅತ್ಯಂತ ಕಡಮೆಯಾಗಿರತಕ್ಕದ್ದು. ನಿರೋಧಕ ಬಲವನ್ನು ಅತ್ಯಲ್ಪ ಹೆಚ್ಚಿಸಿದರೆ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆ ವಿರುದ್ಧ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ಜರಗುವಂತೆ ಇರಬೇಕು. ಪರಾವರ್ತನೆಯ ಭಾವನೆ ಮುಂದಿನ ಉದಾಹರಣೆಯಿಂದ ಮನದಟ್ಟಾಗು ವುದು. ಒಂದು ಭಾರರಹಿತ ಅಘರ್ಷಕ ಕೊಂತದಿಂದ ಸಜ್ಜಾಗಿರುವ ಕೊಳವೆಯಲ್ಲಿ ಅನಿಲವೊಂದು ಬಂಧಿತವಾಗಿರಲಿ. ಕೊಂತದ ಮೇಲೆ ಮರಳುಗುಡ್ಡೆ ಇದೆ ಎನ್ನಿ. ಪ್ರಾರಂಭದಲ್ಲಿ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ ವಾಯುಮಂಡಲ ಮತ್ತು ಮರಳುಗುಡ್ಡೆಗಳ ಒಟ್ಟು ಒತ್ತಡದೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಕೊಂತ ಅಚಲವಾಗಿರುವುದು. ಗುಡ್ಡೆ ಯಿಂದ ಒಂದೇ ಒಂದು ಕಾಳು ಮರಳನ್ನು ತೆಗೆದುಬಿಟ್ಟರೆ ಒಳಗಿದ್ದ ಅನಿಲ ಅತ್ಯಲ್ಪ ವಿಕಸಿಸುವುದು ನಿಜ. ಆದರೆ ತಕ್ಷಣವೆ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಾಪನೆಯಾಗುತ್ತದೆ. ಮರಳಿನ ಕಾಳನ್ನು ಗುಡ್ಡೆಗೆ ಸೇರಿಸಿದರೆ ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರ ಹಿಂದಿನಷ್ಟೆ ಆಗಿ ಮತ್ತೆ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಾಪನೆಯಾಗುವುದು. ಸಂಪೂರ್ಣ ಪರಾವರ್ತನೆ ಒಂದು ಆದರ್ಶ ಪರಿಸ್ಥಿತಿ. ವ್ಯಾವ ಹಾರಿಕವಾಗಿ ಅದನ್ನು ಸಾಧಿಸಲು ಆಗದು. ಆದರೆ ಅದನ್ನು ಸಮೀಪಿಸಬಹುದು, ಅಷ್ಟೆ. ನಿರ್ವಾತ ಪ್ರದೇಶಕ್ಕೆ ಅನಿಲ ನುಗ್ಗಿ ವಿಕಸಿಸುವುದು, ಒಂದು ಬಿಸಿ ಕಾಯ ತನ್ನ ಸಂಪರ್ಕ ಪಡೆದ ತಣ್ಣನೆಯ ಕಾಯಕ್ಕೆ ಉಷ್ಣವನ್ನು ರವಾನಿಸುವುದು, ಒಂದು ಅನಿಲ ಮತ್ತೊಂದರ ಒಳಕ್ಕೆ ವ್ಯಾಪಿಸುವುದು, ಇವೆಲ್ಲ ಅಪ್ರಚೋದಿತ ಕ್ರಿಯೆಗಳು. ಸುಭದ್ರ ಸ್ಥಿತಿಯೆಡೆಗೆ ಧಾವಿಸಲು ಹವಣಿಸುವುದರಿಂದ ಅವು ಅಪರಾವರ್ತ.

1·14 ಪರಾವರ್ತನೆ ಮತ್ತು ಪರಮಾವಧಿ ಕೆಲಸ

ಭಾರರಹಿತನಾದ ಅಘರ್ಷಕ ಕೊಂತದಿಂದ ಸಜ್ಜಾಗಿರುವ ಕೊಳವೆಯಲ್ಲಿ ಒಂದು ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಬಂಧಿತವಾಗಿರಲಿ. ಅದರ ಒತ್ತಡ P ಕೊಂತದ ಮೇಲೆ ಪ್ರಯೋಗಿಸಲ್ಪಟ್ಟ ಒತ್ತಡಕ್ಕೆ ಸಮನಾಗಿದ್ದು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇದೆ ಎನ್ನೋಣ. ಹೊರಗಿನ ಒತ್ತಡವನ್ನು ಅತ್ಯಲ್ಪ ಅಂದರೆ dP ಯಷ್ಟು ಇಳಿಸಿದರೆ ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರವೂ ಅತ್ಯಲ್ಪ ಅಂದರೆ dV ಯಷ್ಟು ಹೆಚ್ಚಿ ಕೊಂತ ಸ್ವಲ್ಪ ಮೇಲೇರುವುದಷ್ಟೆ. ಆಗ ಅನಿಲ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ $= (P - dP)\, dV$. dP ಬೆಲೆ ಕಡಮೆಯಾದಷ್ಟೂ ನಾವು ಮಂಡಲದಿಂದ ತೆಗೆಯಬಹುದಾದ ಕೆಲಸದ ಬೆಲೆ ಹೆಚ್ಚುವುದು ಎಂದು ಇದರಿಂದ ಗೊತ್ತಾ ಗುವುದು. ಹೊರಗಿನ ಒತ್ತಡಕ್ಕೂ ಒಳಗಿರುವ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡಕ್ಕೂ ನಡುವಣ ಅಂತರ

ಅಂತ್ಯಂತ ಕಡಮೆಯಾದಾಗ ಮಂಡಲದಿಂದ ಪರಮಾವಧಿ ಕೆಲಸ ಪಡೆಯಬಹುದು. ಇದೇ ಪರಾವರ್ತ ಪರಿಸ್ಥಿತಿ ತಾನೆ ? ಆದ್ದರಿಂದ **ಸಮತಾಪಿ ಪರಾವರ್ತ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಯಿಂದ ಮಾತ್ರ ಪರಮಾವಧಿ ಕೆಲಸ ಸಾಧ್ಯ.** ಇದನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಲು ಪ್ರತಿ ಹಂತದಲ್ಲೂ ನಡೆಯುವ ಕೆಲಸವನ್ನು ಕೂಡಬೇಕು. ಗಣಿತ ರೀತ್ಯಾ ಹೇಳುವುದಾದರೆ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಅನುಕಲಿಸಬೇಕು.

$$\mathrm{d}w = (P - \mathrm{d}P)\,\mathrm{d}V$$

$\mathrm{d}P \cdot \mathrm{d}V$ ಬೆಲೆ ಗಣನೆಗೆ ಬಾರದಷ್ಟು ಕಡಮೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ನಿರ್ಲಕ್ಷಿಸಬಹುದು. ಹಾಗೆ ಮಾಡಿದರೆ

$$\mathrm{d}w = P\mathrm{d}V$$

ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರ V_1 ನಿಂದ V_2 ಗೆ ಏರಿದರೆ

$$\int \mathrm{d}w = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V$$

ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ ಅನಿಲವನ್ನು ಪರಿಗಣಿಸಿದರೆ

$$P = \mathrm{R}T/V$$

$$\therefore\ w = \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{R}T \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

ಅಂದರೆ

$$w = \mathrm{R}T \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots\cdots (21)$$

ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ ಅಥವಾ } \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore\ w = \mathrm{R}T \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad \cdots\cdots (22)$$

(**ವಿ.ಸೂ :** ln ಅಂದರೆ ನೈಸರ್ಗಿಕ ಲಘುಗಣಕ ಮತ್ತು log ಅಂದರೆ ಸಾಮಾನ್ಯ ಲಘುಗಣಕವೆಂದು ತಾತ್ಪರ್ಯ. ಈ ಸಂಬಂಧವನ್ನು ಗಮನಿಸಿ: $\ln y = 2{\cdot}303 \log y$)

1·15 ಆದರ್ಶ ಅನಿಲಗಳ ಪರಾವರ್ತ ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ವಿಕಸನ ಮತ್ತು ಸಂಪೀಡನ

ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಇಳಿತ ಅದು ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಸಮವೆಂದು ಈಗಾಗಲೆ ತಿಳಿದಿದ್ದೀರಿ. ಅಂದರೆ

$$-\,dE = PdV$$

V ಗಾತ್ರವುಳ್ಳ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಅನಿಲ P ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದ ವಿರುದ್ಧ ವಿಕಸಿಸಿ $(V + dV)$ ಗಾತ್ರ ಹೊಂದಿದಾಗ ಅದಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿ ಅನಿಲದ ತಾಪ dT ಯಷ್ಟು ಇಳಿಯುವುದು.

$$dE = C_v dT$$

$$\therefore\ PdV = -\,C_v dT$$

ಉಕ್ತಿಯ ಎರಡು ಕಡೆಗಳನ್ನೂ T ಯಿಂದ ಭಾಗಿಸಿದರೆ

$$\frac{P}{T}\,dV = -\,C_v\,\frac{dT}{T}$$

$$R \cdot \frac{dV}{V} = -\,C_v\,\frac{dT}{T}$$

$$\left(\frac{C_p - C_v}{C_v}\right)\frac{dV}{V} = -\,\frac{dT}{T}$$

$$\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)\frac{dV}{V} = -\,\frac{dT}{T}$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad \text{ಎಂದು ಬರೆದರೆ}$$

$$(\gamma - 1)\,\frac{dV}{V} = -\,\frac{dT}{T}$$

ಈ ಉಕ್ತಿಯ ಎರಡು ಕಡೆಗಳನ್ನೂ ಅನುಕಲಿಸಿದರೆ

$$(\gamma - 1) \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\therefore \; TV^{\gamma-1} = \text{ಸ್ಥಿರ} \qquad \ldots . (23)$$

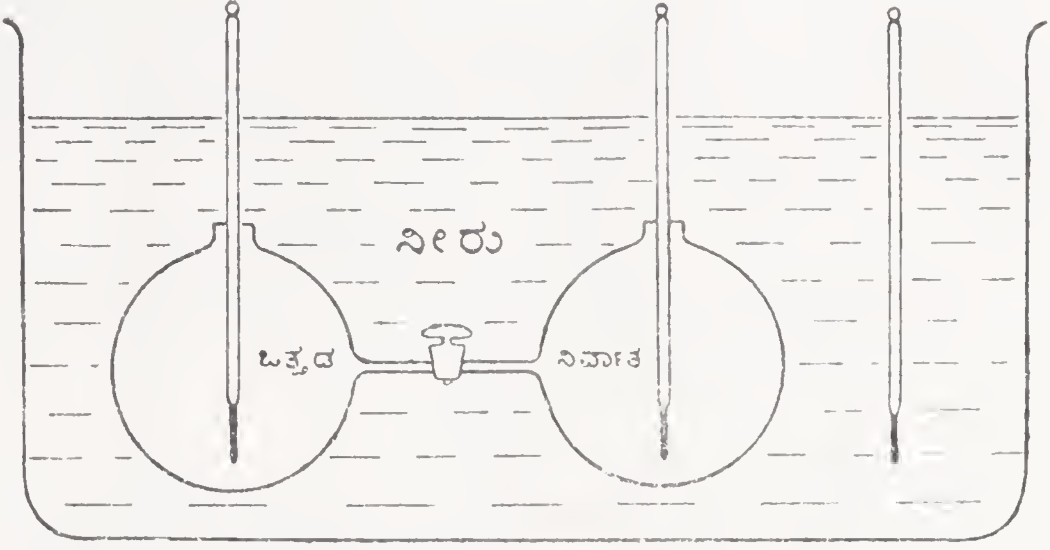
$T = \dfrac{PV}{R}$ ಎಂಬುದನ್ನು ಮೇಲಿನ ಉಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$PV \cdot V^{\gamma-1} = R \times \text{ಸ್ಥಿರ}$$

$$\therefore \; PV^{\gamma} = \text{ಸ್ಥಿರ} \qquad \ldots . (24)$$

1·16 ಜೂಲ್‌ನ ಪ್ರಯೋಗ (1844)

ಒಂದು ಅನಿಲ ಅನಿರ್ಬಂಧಿತವಾಗಿ ನಿರ್ವಾತ ಪ್ರದೇಶದೊಳಕ್ಕೆ ವಿಕಸಿಸಿದಾಗ ಮಂಡಲ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಗಳಿಸದೆ ಅಥವಾ ಕಳೆದುಕೊಳ್ಳದೆ ಯಥಾಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಇರುವುದು ಎಂದು ಜೂಲ್ ತೋರಿಸಿದ್ದಾನೆ. ಅವನ ಪ್ರಯೋಗದ ವಿವರಗಳು ಇಂತಿವೆ. ಚಿತ್ರ 1·2ರಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿರುವ ಎರಡು ಫ್ಲಾಸ್ಕ್‌ಗಳೂ ಲೋಹದಿಂದಾದವು. ಅವುಗಳ ನಡುವೆ ಸಂಪರ್ಕ ಸ್ಥಾಪಿಸಲು ಅಥವಾ ತಪ್ಪಿಸಲು ಸಹಾಯಕವಾದ ಒಂದು ನಲ್ಲಿ ಇದೆ. ಒಂದು ಫ್ಲಾಸ್ಕ್‌ನಲ್ಲಿ ಒತ್ತಡಕ್ಕೀಡಾದ ಅನಿಲವಿದೆ. ಇನ್ನೊಂದು ನಿರ್ವಾತ ಫ್ಲಾಸ್ಕ್. ಜೂಲ್ ಇಡಿ ಉಪಕರಣವನ್ನು ನೀರಿನ ಅಡಿಯಲ್ಲಿಟ್ಟು ನಲ್ಲಿಯನ್ನು ತೆರೆದ. ಆಗ ಅನಿಲ ಫ್ಲಾಸ್ಕ್‌ಗಳ



ಚಿತ್ರ 1.2 : ಜೂಲ್‌ನ ಪ್ರಯೋಗ

ನಡುವೆಹಂಚಿ ಹೋಗಿ ಸಮ ಒತ್ತಡ ಸ್ಥಿತಿ ಏರ್ಪಟ್ಟಿತು. ಎಷ್ಟು ಹೊತ್ತಾದರೂ ನೀರಿನ ತಾಪ ಯಥಾಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿತ್ತು. ಆದ್ದರಿಂದ ಜೂಲ್ **ಸ್ಥಿರತಾಪದಲ್ಲಿ ಒಂದು ಅನಿಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಗಾತ್ರಾವಲಂಬಿಯಲ್ಲ** ಎಂದು ತೀರ್ಮಾನಿಸಿದ.

ಈ ಪ್ರಯೋಗಕ್ಕೆ ಉಷ್ಣ ಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮವನ್ನು ಅನ್ವಯಿಸಿದರೂ ಇದೇ ತೀರ್ಮಾನ ಹೊರಡುವುದು.

$$\triangle E = q - w$$

ಪ್ರಸಕ್ತ ಪ್ರಯೋಗದಲ್ಲಿ $q=0$; ಏಕೆಂದರೆ ಅನಿಲ ಪರಿಸರದಿಂದ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೀರಿಲ್ಲ; ತಾನೂ ಬಿಟ್ಟುಕೊಟ್ಟಿಲ್ಲ. ತಾಪಮಾಪಕದ ತೋರಂಕೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದು ಇದಕ್ಕೆ ಸಾಕ್ಷಿ. $w=0$; ಏಕೆಂದರೆ ಅನಿಲ ಶೂನ್ಯಪ್ರದೇಶದ ಒಳಕ್ಕೆ ವಿಕಸಿಸಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದು ಯಾವ ಬಗೆಯ ಯಾಂತ್ರಿಕ ಕೆಲಸವನ್ನೂ ಮಾಡಿಲ್ಲ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ $\triangle E=0$. ಮೇಲಿನ ಪ್ರಯೋಗದಲ್ಲಿ ಅನಿಲ ಅತ್ಯಲ್ಪ ಅಂದರೆ dV ಗಾತ್ರದಷ್ಟು ಮಾತ್ರ ವಿಕಸಿಸಿದ್ದರೆ ಫಲಿತಾಂಶವನ್ನು ಗಣಿತ ರೀತ್ಯಾ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ನಿರೂಪಿಸಬಹುದಾಗಿತ್ತು.

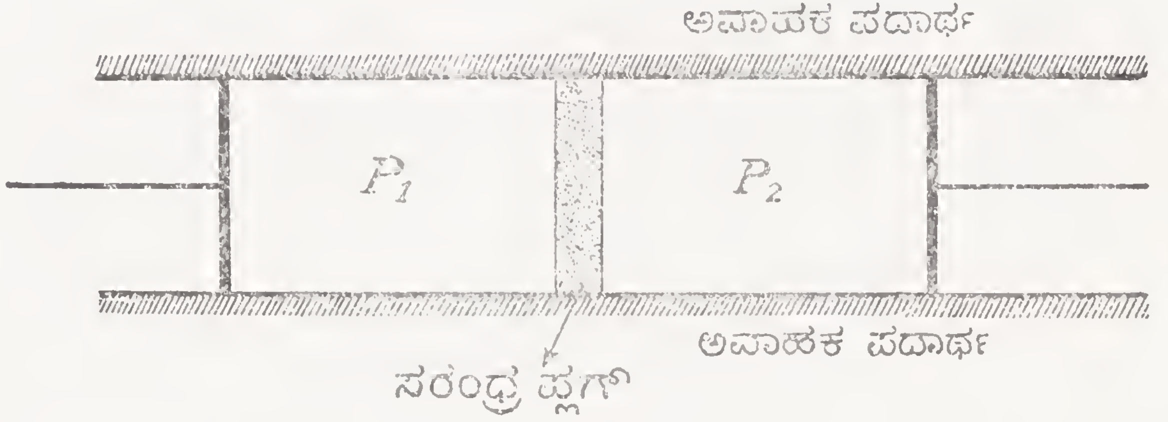
$$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T = 0$$

ಮೇಲೆ ಹೇಳಿದ ತೀರ್ಮಾನ ಆದರ್ಶ ಅನಿಲಕ್ಕೆ ಮಾತ್ರ ಅನ್ವಯಿಸುವುದು; ಏಕೆಂದರೆ ಒತ್ತಡಕ್ಕೀಡಾದ ವಾಸ್ತವ ಅನಿಲಗಳನ್ನು ನಿರ್ವಾತ ಪ್ರದೇಶದ ಒಳಕ್ಕೆ ಅನಿರ್ಬಂಧಿತವಾಗಿ ವಿಕಸಿಸಲು ಬಿಟ್ಟಾಗ ಅಲ್ಪ ಸ್ವಲ್ಪ ತಾಪ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳು ಉಂಟಾಗುವುವು ಎಂಬುದು ಅನುಭವ.

1.17 ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್‌ರ ಪ್ರಯೋಗ

ಒಂದು ಸಂಪೀಡಿತ ಅನಿಲ ಸರಂಧ್ರ ಪ್ಲಗ್ ಮೂಲಕ ವಿಕಸಿಸಿದಾಗ ಅದರ ತಾಪ ಇಳಿಯುವುದು ಎಂದು ಜೂಲ್ ಮತ್ತು ಥಾಂಸನ್ ತಮ್ಮ ಪ್ರಸಿದ್ಧ ಪ್ರಯೋಗ

ದಿಂದ ಸಮರ್ಥಿಸಿದ್ದಾರೆ (ಚಿತ್ರ 1·3). ಪ್ರಯೋಗ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಅನಿಲವುಳ್ಳ ನಾಳ ಮತ್ತು ಪರಿಸರಗಳ ನಡುವೆ ಉಷ್ಣ ವಿನಿಮಯ ನಡೆಯದಂತೆ ನಾಳದ ಸುತ್ತ ಅವಾಹಕ ಪದಾರ್ಥವನ್ನು ಇಡಲಾಗಿತ್ತು. ಸರಂಧ್ರ ಪ್ಲಗ್‌ನ ಎಡಗಡೆ ಅಧಿಕ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿರುವ



ಚಿತ್ರ 1.3 : ಜೂಲ್–ಥಾಂಸನ್‌ರ ಸರಂಧ್ರ ಪ್ಲಗ್ ಪ್ರಯೋಗ

ಅನಿಲ ಇದೆ. ಪ್ಲಗ್‌ನ ಬಲಗಡೆ ಒತ್ತಡ ಕಡಮೆ ಅಂದರೆ $P_1 > P_2$. ಸರಂಧ್ರ ಪ್ಲಗ್‌ನ ಮೂಲಕ ಅನಿಲವನ್ನು ನಿಧಾನವಾಗಿ ವಿಕಸಿಸಲು ಬಿಟ್ಟಾಗ ಅದರ ತಾಪ ಇಳಿಯಿತು. ಹೀಗೆ ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕವಾಗಿ ವಿಕಸಿಸಿದಾಗ ಬಹುತೇಕ ಅನಿಲಗಳು ತಣಿದವು. ಆದರೆ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಹೀಲಿಯಂಗಳು ಮಾತ್ರ ಬಿಸಿಯಾದವು. ಈ ವಿದ್ಯಮಾನವನ್ನು ಮೊದಲು ಗಮನಿಸಿದವರು ಜೂಲ್ ಮತ್ತು ಥಾಂಸನ್. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದಕ್ಕೆ **ಜೂಲ್–ಥಾಂಸನ್ ಪರಿಣಾಮ** ಎಂಬ ಹೆಸರಾಗಿದೆ.

1·18 ಜೂಲ್–ಥಾಂಸನ್ ಪರಿಣಾಮದ ವಿವರಣೆ

ಎರಡು ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ವಾಸ್ತವ ಅನಿಲಗಳು ಆದರ್ಶ ಅನಿಲಗಳಿಗಿಂತ ಭಿನ್ನ. ಅವು ಬಾಯ್ಲ್‌ನ ನಿಯಮವನ್ನು ಕಟ್ಟುನಿಟ್ಟಾಗಿ ಪಾಲಿಸುವುದಿಲ್ಲ. ಅಂದರೆ $P_1V_1 \neq P_2V_2$. ಸರಂಧ್ರ ಪ್ಲಗ್‌ನ ಮೂಲಕ ಅನಿಲವನ್ನು ನುಗ್ಗಿಸಲು ನಾವು ಅದರ ಮೇಲೆ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ, ಅನಿಲ ಪ್ಲಗ್ ಮೂಲಕ ಆಚೆಕಡೆಗೆ ವಿಕಸಿಸಿದಾಗ ಅದು ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಸಮವಲ್ಲ. ವಾಸ್ತವವಾಗಿ ಅನಿಲ ಹೆಚ್ಚು ಕೆಲಸ ಮಾಡಿದೆ. ಈ ಹೆಚ್ಚುವರಿ ಕೆಲಸ ಮಾಡಲು ಅದು ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಒಂದಂಶವನ್ನೆ ಅನಿವಾರ್ಯವಾಗಿ ಬಳಸಿಕೊಂಡಿದೆ. ಜೂಲ್‌ನ ಮಾನದಂಡದ ಪ್ರಕಾರ ಅನಿಲ ಆದರ್ಶವಲ್ಲ. ಅದರಲ್ಲಿ ಅಂತರಾಣು ಆಕರ್ಷಣೆ ಗಣನೀಯವಾಗಿದೆ. ವಿಕಸನ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಅದು ಅಂತರಾಣು ಆಕರ್ಷಣೆಯ ವಿರುದ್ಧವಾಗಿಯೂ ಕೆಲಸಮಾಡಬೇಕಾಗಿ ಬಂದಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ತಾಪ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಉಂಟಾಗಿದೆ.

ಜೂಲ್–ಥಾಂಸನ್ ವಿಕಸನ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಮಂಡಲದ ಉಷ್ಣಾಂಶ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದು ಗಮನಾರ್ಹ. ಪ್ರಯೋಗ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿ ಇರುವುದರಿಂದ $q = 0$.

ವಿಕಸನದ ಫಲವಾಗಿ ಅನಿಲ ಮಾಡುವ ಕೆಲಸ $w = P_2V_2 - P_1V_1$. ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$\Delta E = 0 + P_1V_1 - P_2V_2$$

$$E_2 - E_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

$$E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$$

$$\therefore H_2 = H_1$$

1·19 ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ಗುಣಾಂಕ

ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ವಿಕಸನಕ್ಕೆ ಒಳಗಾದ ಒಂದು ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ dP ಯಷ್ಟು ಇಳಿದಾಗ ಅದರ ತಾಪ dT ಯಷ್ಟು ತಗ್ಗಿದರೆ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ಬರೆಯಬಹುದು.

$$\mu = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_{\mathrm{H}}$$

ಇಲ್ಲಿ μ ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ಗುಣಾಂಕ. ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅನಿರ್ಬಂಧಿತವಾಗಿ ವಿಕಸಿಸುತ್ತಿರುವ ಒಂದು ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ ಒಂದು ವಾಯುಮಾನದಷ್ಟು ಇಳಿದಾಗ ಅನಿಲದ ತಾಪ ಎಷ್ಟು ಡಿಗ್ರಿ ಸೆಂಟಿಗ್ರೇಡ್ ಇಳಿಯುವುದೊ ಅದೇ ಆ ಅನಿಲದ ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ಗುಣಾಂಕ. ಕೆಲವು ಅನಿಲಗಳ ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ಗುಣಾಂಕಗಳನ್ನು ಕೆಳಗೆ ಪಟ್ಟಿ ಮಾಡಲಾಗಿದೆ:

ಅನಿಲ	ತಾಪ	μ
ಹೈಡ್ರೊಜನ್	0° ಸೆಂ.	- 0·03
ಆಕ್ಸಿಜನ್	,,	0·31
ಗಾಳಿ	,,	0·27
ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್	,,	1·35

ಆದರ್ಶ ಅನಿಲದ ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ಗುಣಾಂಕ ಸೊನ್ನೆ. ವಾಂಡರ್‌ವಾಲ್ಸ್‌ನ ಸ್ಥಿತಿ ಸಮೀಕರಣಕ್ಕೆ ಬದ್ಧವಾದ ವಾಸ್ತವ ಅನಿಲಗಳ ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ಗುಣಾಂಕವನ್ನು ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಉಕ್ತಿಯಿಂದ ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು.

$$\mu = \frac{2a}{\mathrm{R}T} - b$$

a ಬೆಲೆ ಅಂತರಾಣು ಆಕರ್ಷಣೆಯ ಸೂಚಕವಷ್ಟೆ. ಅದರ ಬೆಲೆ ಹೆಚ್ಚಿದಷ್ಟೂ μ ಬೆಲೆ ಏರುವುದು ಸಮಂಜಸವೆ. ಹೈಡ್ರೊಜನ್‌ನ μ ಮೌಲ್ಯ ಋಣ. ಹೀಗಾಗಲು b ಬೆಲೆ ಗಿಂತ $\frac{2a}{RT}$ ಬೆಲೆ ಕಡಮೆಯಾಗಿರಬೇಕು. ಅಂದರೆ a ಬೆಲೆ ಗಣನೆಗೆ ಬಾರದಷ್ಟು ಕಡಮೆ. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ ಅದು ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ವಿಕಸನಕ್ಕೆ ಗುರಿಯಾದಾಗ ಬಿಸಿ ಯಾಗುವುದು. ವನಸ್ಪತಿ ತಯಾರಿಸುವ ಕಾರ್ಖಾನೆಗಳ ಹೈಡ್ರಾಜನೀಕರಣ ಸ್ಥಾವರಗಳಲ್ಲಿ ಆಗಿಂದಾಗ್ಗೆ ಸಂಭವಿಸುವ ಆಸ್ಫೋಟನೆಗಳಿಗೆ ಒತ್ತಡಕ್ಕೀಡಾದ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ವಾಹಕ ಕೊಳಾಯಿಯಿಂದ ಸೋರಿ ಹೊತ್ತಿಕೊಳ್ಳುವುದು ಕಾರಣವಿರಬೇಕು ಎಂದು ಶಂಕಿಸಲಾಗಿದೆ.

ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಹೀಲಿಯಂಗಳ ನಡೆವಳಿಕೆ ಮಾತ್ರ ವಿಚಿತ್ರವೆಂದು ಭಾವಿಸ ಬಾರದು. ಏಕೆಂದರೆ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಅನಿಲಕ್ಕೂ ಒಂದೊಂದು ತಾಪ ಮಿತಿ ಉಂಟು. ಅದಕ್ಕಿಂತ ಮೇಲಿನ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ಅನಿಲ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಹೀಲಿಯಂಗಳಂತೆಯೆ ವರ್ತಿಸುವುದು ; ಅಂದರೆ ಜೂಲ್-ಥಾಂಸನ್ ವಿಕಸನಕ್ಕೆ ಗುರಿಯಾದಾಗ ಬಿಸಿಯಾಗು ವುದು. ಅದಕ್ಕಿಂತ ಕೆಳಗಿನ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ಅನಿಲ ಸ್ವಾಭಾವಿಕವಾಗಿ ವರ್ತಿಸಿ ತಣಿಯು ವುದು. ಈ ತಾಪ ಮಿತಿಗೆ ಆಯಾ ಅನಿಲದ **ಉತ್ಕ್ರಮಣ ತಾಪ** (inversion temperature) ಎಂದು ಹೆಸರು. ಗಾಳಿ, ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಹೀಲಿಯಂಗಳ ಉತ್ಕ್ರಮಣ ತಾಪಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ 240° ಸೆಂ., −79° ಸೆಂ., ಮತ್ತು −240° ಸೆಂ. ಪರಿಚಿತ ಅನಿಲಗಳ ಉತ್ಕ್ರಮಣ ತಾಪಗಳು ಉನ್ನತವಾಗಿರುವುದರಿಂದ ನಮ್ಮ ಪ್ರಯೋಗ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಅವೆಲ್ಲ ತಮ್ಮ ತಮ್ಮ ಉತ್ಕ್ರಮಣ ತಾಪಗಳಿಗಿಂತ ಕಡಮೆ ತಾಪದಲ್ಲಿದ್ದು ಕೊಂಡು ಸ್ವಾಭಾವಿಕವಾಗಿ ವರ್ತಿಸಿರುವಂತೆ ಭಾಸವಾಗಿದೆ. ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಹೀಲಿಯಂಗಳ ಉತ್ಕ್ರಮಣ ತಾಪಗಳು ತೀರಾ ಕೆಳಮಟ್ಟದಲ್ಲಿರುವುದರಿಂದ ಪ್ರಯೋಗ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಅವುಗಳ ನಡೆವಳಿಕೆ ವಿಚಿತ್ರವಾಗಿ ಕಂಡಿದೆ.

ಅಧ್ಯಾಯ 2

ಉಷ್ಣರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ

2·1 ವ್ಯಾಪ್ತಿ

ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಭಾಗವಹಿಸುವ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳ ಒಟ್ಟು ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಮತ್ತು ಉತ್ಪನ್ನಗಳ ಒಟ್ಟು ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಕರಾರುವಾಕಾಗಿ

ಸಮವಾಗಿರುವುದು ಅಸಂಭವ. ಆದ್ದರಿಂದ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ನಡೆದಾಗ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳು ಆಗುವುದು ಸಹಜ. ಅಂದರೆ, ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವಾಗ ಅದು ಉಷ್ಣವನ್ನು ಬಿಡುಗಡೆ ಮಾಡುತ್ತದೆ; ಇಲ್ಲವೆ ಹೀರಿಕೊಳ್ಳುತ್ತದೆ. ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೀರಿಕೊಂಡು ಜರೆಗುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು **ಅಂತರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು** (endothermic reactions) ಎಂದೂ ಕ್ರಿಯೆ ಜರಗುವಾಗ ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದರೆ ಅಂಥ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು **ಬಹಿರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು** (exothermic reactions) ಎಂದೂ ಕರೆಯುವರು. ತನಗೆ ತಾನೆ ನಡೆಯುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಬಹಿರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ದಹನ ಕ್ರಿಯೆಗಳೆಲ್ಲ ಬಹಿರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳೆ. ಅಂತರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ನಡೆಯಲು ತಕ್ಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳನ್ನು ಕಲ್ಪಿಸಬೇಕಾಗುವುದು; ಮುಖ್ಯವಾಗಿ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಹೇರಳವಾಗಿ ಒದಗಿಸಬೇಕಾಗುವುದು. ನಿದರ್ಶನವಾಗಿ ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ನಿಂದ ಓಜೋನ್ ತಯಾರಿಸಲು ನಿಶ್ಶಬ್ದ ವಿದ್ಯುದ್ವಿಸರ್ಜನೆಯ ರೂಪದಲ್ಲಿ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಒದಗಿಸುತ್ತೇವೆ. ನೈಟ್ರೊಜನ್ ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ಗಳ ಸಂಯೋಗದಿಂದ ನೈಟ್ರಿಕ್ ಆಕ್ಸೈಡ್ ತಯಾರಿಸಲು ವಿದ್ಯುಚ್ಚಾಪವನ್ನು ಉಪಯೋಗಿಸಿ ಉನ್ನತ ತಾಪವನ್ನು ಕಲ್ಪಿಸುತ್ತೇವೆ. ಈ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳ ಕೂಲಂಕಷ ಅಧ್ಯಯನವೆ ಉಷ್ಣರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರದ ಉದ್ದೇಶ.

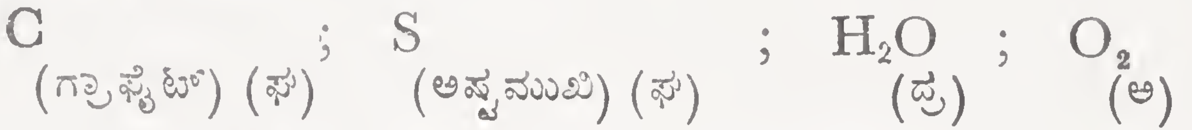
2.2 ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಸಂಪ್ರದಾಯಗಳು

ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳನ್ನು ಕುರಿತು ಹೇಳುವಾಗ ಯಾವಾಗಲೂ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಹೀರಿಕೊಂಡ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೇಳುವುದು ಸಂಪ್ರದಾಯ. ಆದ್ದರಿಂದ 'ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣ x ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು' ಅಂದರೆ ಕ್ರಿಯೆ ಜರಗಿದಾಗ x ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟಿತು ಎಂದೂ 'ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣ $-x$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು' ಅಂದರೆ ಕ್ರಿಯೆ ಜರಗಿದಾಗ x ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಯಿತು ಎಂದೂ ಅರ್ಥ. ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಉಷ್ಣ ಹೊರಬಿದ್ದರೆ ಪ್ರಯೋಗ ನಿರತರಾದ ನಮಗೆ ಶಕ್ತಿ ಸಂಪಾದನೆಯಾದಂತೆ ಭಾವಿಸಿ ಧನ (+) ಚಿಹ್ನೆಯನ್ನೂ ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟರೆ ನಮಗೆ ಆಗುವ ಶಕ್ತಿ ವ್ಯಯದ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ಋಣ (—) ಚಿಹ್ನೆಯನ್ನೂ ಹಾಕಿ ಸೂಚಿಸುವುದು ರೂಢಿಯಾಗಿತ್ತು. ಉಷ್ಣರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಉಪಶಾಖೆಯಾದ್ದರಿಂದ ಈಗ ತದ್ವಿರುದ್ಧ ಪದ್ಧತಿ ಆಚರಣೆಯಲ್ಲಿದೆ. ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಲ್ಲಿ ನಮ್ಮ ಗಮನವೆಲ್ಲ ಮಂಡಲದ ಮೇಲೆ ಕೇಂದ್ರೀಕೃತವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಕ್ರಿಯಾಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಉಷ್ಣ ಸೇರಿದರೆ ಲಾಭವೆಂದೂ ಅದರಿಂದ ಉಷ್ಣ ಹೊರಬಿದ್ದರೆ ನಷ್ಟವೆಂದೂ ಪರಿಗಣಿಸುವುದು ತರ್ಕಬದ್ಧವಾಗಿದೆ.

ಈ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳು ಗಣನೀಯ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವುದರಿಂದ ಅವುಗಳನ್ನು ಅಳೆಯಲು **ಕಿಲೊಕ್ಯಾಲೊರಿ** (ಒಂದು ಸಾವಿರ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಿಗೆ ಸಮ) ಎಂಬ

ಏಕಕ ರೂಢಿಯಲ್ಲಿದೆ. ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ತೋರುವ ಔಷ್ಣಿಕ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳಿಗೂ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳ ಮತ್ತು ಉತ್ಪನ್ನಗಳ ಭೌತಸ್ಥಿತಿಗಳಿಗೂ ನಿಕಟ ಸಂಬಂಧವಿದೆ. ಇದನ್ನು ಮುಂದೆ ವಿವೇಚಿಸಲಾಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮೀಕರಣಗಳನ್ನು ಬರೆಯುವಾಗ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳ ಮತ್ತು ಉತ್ಪನ್ನಗಳ ಸ್ಥಿತಿಗಳನ್ನು ಅವುಗಳ ಪಕ್ಕದಲ್ಲಿ (ಅ), (ದ್ರ), (ಘ) ಎಂಬ ಸಂಕೇತಗಳನ್ನು ಬರೆದು ಸೂಚಿಸುವುದು ಸೂಕ್ತ. ಭಿನ್ನರೂಪತೆಯನ್ನು ಪ್ರದರ್ಶಿಸುವ ಧಾತುಗಳಾಗಿದ್ದರೆ ಅದನ್ನೂ ಸೂಚಿಸುವುದು ಅಗತ್ಯ.

ಉದಾಹರಣೆ



$$\underset{\text{(ಗ್ರಾಫೈಟ್) (ಘ)}}{C} \;;\; \underset{\text{(ಅಷ್ಟಮುಖಿ) (ಘ)}}{S} \;;\; \underset{\text{(ದ್ರ)}}{H_2O} \;;\; \underset{\text{(ಅ)}}{O_2}$$

ದ್ರಾವಣಗಳನ್ನು ಸೂಚಿಸಲು ಪದಾರ್ಥದ ಸೂತ್ರವನ್ನು ಬರೆದು ಅದರ ಬಲಪಾರ್ಶ್ವದಡಿಯಲ್ಲಿ **ಜಲೀಯ** ಎಂದು ನಮೂದಿಸತಕ್ಕದ್ದು.

ಉದಾಹರಣೆ



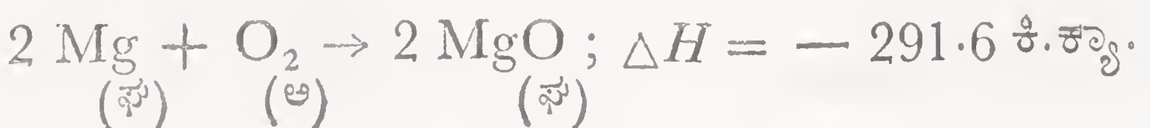
$$\underset{\text{ಜಲೀಯ}}{NaCl}$$

ವಾಡಿಕೆಯಲ್ಲಿರುವ ಮತ್ತೊಂದು ಮುಖ್ಯ ಸಂಪ್ರದಾಯದ ಪ್ರಕಾರ '25° ಸೆಂ. ತಾಪ ಮತ್ತು 1 ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ತನ್ನ ಸ್ಥಿರ ರೂಪದಲ್ಲಿರುವ 1 ಮೋಲ್ ಯಾವುದೆ ಧಾತುವಿನ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಸೊನ್ನೆ' ಎಂದು ಭಾವಿಸಲಾಗುವುದು. ವಾಸ್ತವವಾಗಿ ಧಾತುಗಳಿಗೆ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಇಲ್ಲವೆಂದಲ್ಲ. ಆದರೆ ನಾವು ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳನ್ನು ಅಂದರೆ ಶಕ್ತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ಗಮನಿಸುವುದರಿಂದ ಪದಾರ್ಥಗಳ ನೈಜ ಶಕ್ತಿಯ ಬಗ್ಗೆ ನಮಗೆ ಆಸಕ್ತಿಯಿಲ್ಲ.

2·3 ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣ

ಪ್ರಸಕ್ತ ಕ್ರಿಯಾಸೂಚಕ ಸಮೀಕರಣ ವಿಧಿಸುವ ಪ್ರಕಾರ ತಮ್ಮ ಸ್ಥಿರ ರೂಪಗಳಲ್ಲಿರುವ ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ ಪದಾರ್ಥಗಳು ಪರಸ್ಪರ ವರ್ತಿಸಿದಾಗ ಹೊರಬೀಳುವ ಅಥವಾ ಹೀರಲ್ಪಡುವ ಉಷ್ಣದ ಪರಿಮಾಣಕ್ಕೆ ಈ ಹೆಸರು. ಇದನ್ನು ΔH ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸುವುದು ನ್ಯಾಯವಾಗಿದೆ; ಏಕೆಂದರೆ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣ ಕ್ರಿಯಾಮಂಡಲದಲ್ಲಿನ ಉಷ್ಣಾಂಶದ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ತಾನೆ.

ಉದಾಹರಣೆ



$$2\,\underset{\text{(ಘ)}}{Mg} + \underset{\text{(ಅ)}}{O_2} \rightarrow 2\,\underset{\text{(ಘ)}}{MgO} \;;\; \Delta H = -\,291{\cdot}6 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$

ಅಂದರೆ 48 ಗ್ರಾಂ ಮ್ಯಾಗ್ನೀಸಿಯಂ ಘನ 32 ಗ್ರಾಂ ಶುದ್ಧ ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಅನಿಲದೊಡನೆ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಸಂಯೋಗಗೊಂಡು 80 ಗ್ರಾಂ ಮ್ಯಾಗ್ನೀಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಘನವನ್ನು ಕೊಟ್ಟಾಗ 291·6 ಕಿಲೊಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವುದು ಎಂದು ಇಂಗಿತ.

ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣದ ಮೇಲೆ ಪ್ರಭಾವ ಬೀರುವ ಮುಖ್ಯಾಂಶಗಳು

(a) **ಗಾತ್ರ ಅಥವಾ ಒತ್ತಡ ನಿಯಂತ್ರಣ :** ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಅನಿಲಗಳ ಪಾತ್ರ ವಿದ್ದರೆ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವಾಗ ಗಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾಗಿತ್ತೆ ಅಥವಾ ಒತ್ತಡ ಸ್ಥಿರವಾಗಿತ್ತೆ ಎಂಬು ದನ್ನು ಸ್ಪಷ್ಟಪಡಿಸಬೇಕು. ಗಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ ಪರಿಸರದ ಪರವಾಗಲಿ ಅಥವಾ ವಿರುದ್ಧವಾಗಲಿ ಕೆಲಸ ನಡೆಯುವುದಿಲ್ಲವಾದ್ದರಿಂದ ವ್ಯಕ್ತವಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣದ ಸಹಜ ಬೆಲೆ ಆಗಿರುವುದು. ಅದನ್ನು $\triangle E$ ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸುವರು. ಬಾಹ್ಯ ಒತ್ತಡ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದು ಅದರ ವಿರುದ್ಧ ಕ್ರಿಯಾಮಂಡಲ ವಿಕಾಸ ಗೊಂಡರೆ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣದ ಒಂದಂಶ ಇದಕ್ಕಾಗಿ ಬಳಕೆಯಾಗುತ್ತದೆ. ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಉಷ್ಣದ ಪರಿಮಾಣ ಕಡಮೆಯಾಗಿರುವುದು. ಹಾಗೆಯೆ ಮಂಡಲ ಸಂಕುಚಿಸಿದರೆ ಪರಿ ಸರವೆ ಅದರ ವಿರುದ್ಧ ಕೆಲಸಮಾಡುವುದರಿಂದ ವ್ಯಕ್ತವಾಗುವ ಉಷ್ಣ ನಿಜವಾದ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣಕ್ಕಿಂತ ಹೆಚ್ಚಾಗಿರುವುದು. ಅದನ್ನು $\triangle H$ ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸುವುದು ಪದ್ಧತಿ. ಇವೆರಡರ ಸಂಬಂಧ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಅಡಕವಾಗಿದೆ.

$$\triangle H = \triangle E - 2nT$$ .... ಮಂಡಲ ವಿಕಸಿಸಿದಾಗ

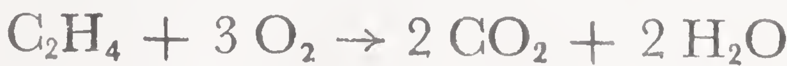
$$\triangle H = \triangle E + 2nT$$ .... ಮಂಡಲ ಸಂಕುಚಿಸಿದಾಗ

(n = ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆಯಾದ ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್‌ಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ ಮತ್ತು T = ನಿರಪೇಕ್ಷಮಾನದಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದ ತಾಪ.)

ಉದಾಹರಣೆಗಳು

1 17° ಸೆಂ. ತಾಪ ಮತ್ತು ಸ್ಥಿರ ಗಾತ್ರದಲ್ಲಿ ಎಥಿಲೀನ್ ದಹಿಸಿ ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್ ಮತ್ತು ದ್ರವ ನೀರನ್ನುಕೊಟ್ಟಾಗ ಅದರ ದಹನೋಷ್ಣ 332·19 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಹಾಗಾದರೆ ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಎಥಿಲೀನ್‌ನ ದಹನೋಷ್ಣವೇನು ?

ಎಥಿಲೀನ್‌ನ ದಹನವನ್ನು ಸಮೀಕರಣ ರೂಪದಲ್ಲಿ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ಸೂಚಿಸಬಹುದು:



$$C_2H_4 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

(ಅ) (ಅ) (ಅ) (ದ್ರ)

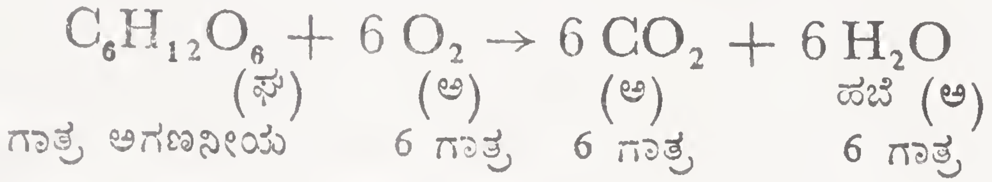
1 ಗಾತ್ರ 3 ಗಾತ್ರ 2 ಗಾತ್ರ ಗಾತ್ರ ಅಗಣನೀಯ

ಪ್ರಸಕ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಸಂಕುಚಿಸುವುದರಿಂದ

$$\Delta H = \Delta E + 2nT$$
$$= 332190 + (2 \times 2 \times 290)$$
$$= 332190 + 1160$$
$$= 333{,}350 \text{ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು}$$

∴ ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಮತ್ತು 17° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಎಥಿಲೀನ್‌ನ ದಹನೋಷ್ಣ
= 333·35 ಕಿ.ಕ್ಯಾ.

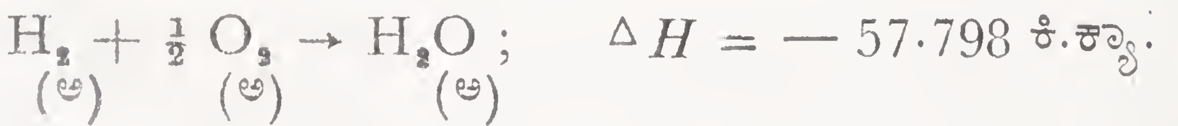
2 17°ಸೆಂ. ಮತ್ತು ಸ್ಥಿರಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಗ್ಲೂಕೋಸ್‌ನ ದಹನೋಷ್ಣ 651ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಅದೇ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಗಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ ಗ್ಲೂಕೋಸ್‌ನ ದಹನೋಷ್ಣವೇನು ? ಗ್ಲೂಕೋಸ್‌ನ ದಹನ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಸೂಚಿಸುವ ಸಮೀಕರಣ ಇಂತಿದೆ:

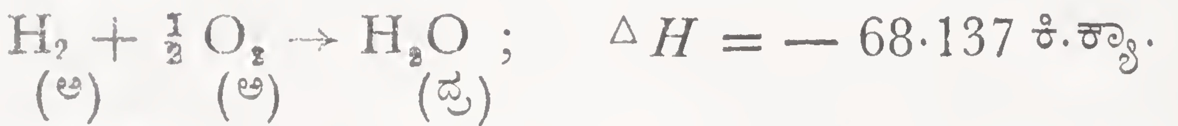

$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$
(ಘ) (ಅ) (ಅ) ಹಬೆ (ಅ)
ಗಾತ್ರ ಅಗಣನೀಯ 6 ಗಾತ್ರ 6 ಗಾತ್ರ 6 ಗಾತ್ರ

ಪ್ರಸಕ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಸುಂಡಲ ವಿಕಸಿಸುವುದು.

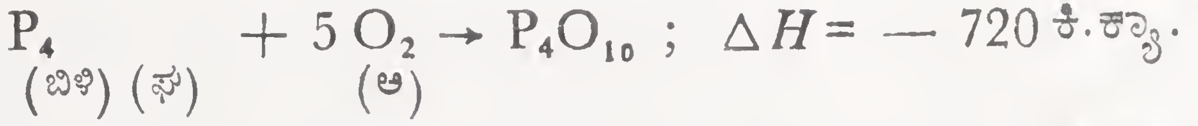
$$\therefore \Delta H = \Delta E - 2\,nT$$
$$651000 = \Delta E - (2 \times 6 \times 290)$$
$$\Delta E = 651000 + 3480 = 654480 \text{ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು}$$
$$= 654{\cdot}48 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$

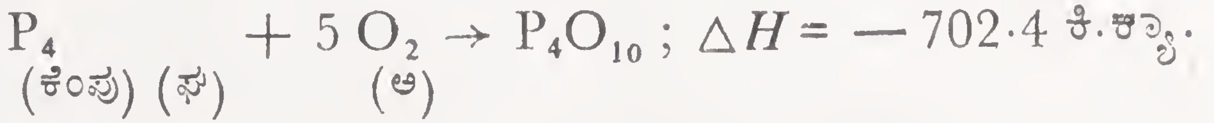
(b) **ಕ್ರಿಯೊಭಾಗಿಗಳ ಭೌತ ಸ್ಥಿತಿ :** ಉದಾಹರಣೆಗೆ 2 ಗ್ರಾಂ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ 16 ಗ್ರಾಂ ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ನೊಡನೆ ಅನಿಲ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಸಂಯೋಗಗೊಂಡಾಗ ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವ ನೀರು ಯಾವ ಭೌತ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಇರುವುದು ಎಂಬುದನ್ನು ಆಧರಿಸಿ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣ ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆಯಾಗುವುದು.


$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O\,; \quad \Delta H = -\,57{\cdot}798$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.
(ಅ) (ಅ) (ಅ)


$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O\,; \quad \Delta H = -\,68{\cdot}137$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.
(ಅ) (ಅ) (ದ್ರ)

ಒಂದು ಮೋಲ್ ಹಬೆ ದ್ರವರೂಪಕ್ಕೆ ತಿರುಗಿದಾಗ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ 10·339 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಇದನ್ನು ಒಳಗೊಂಡಿರುವುದರಿಂದ ಎರಡನೆ ಸಂದರ್ಭದಲ್ಲಿ ಹೆಚ್ಚು ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗಿದೆ. ರಂಜಕವನ್ನು ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ನಲ್ಲಿ ಉರಿಸಿದಾಗಲೂ ಅದರ ಯಾವ ಭಿನ್ನರೂಪ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಭಾಗಿಯಾಗಿದೆ ಎಂಬುದಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿ ಇಂಥ ಔಷ್ಣಿಕ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ತೋರುವುದು.

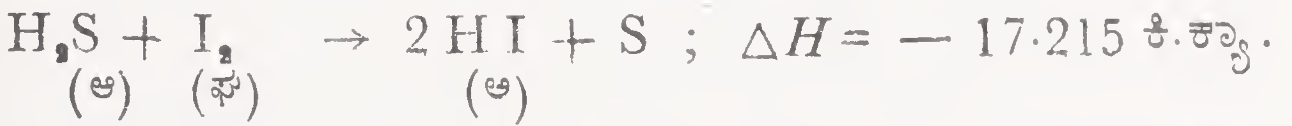


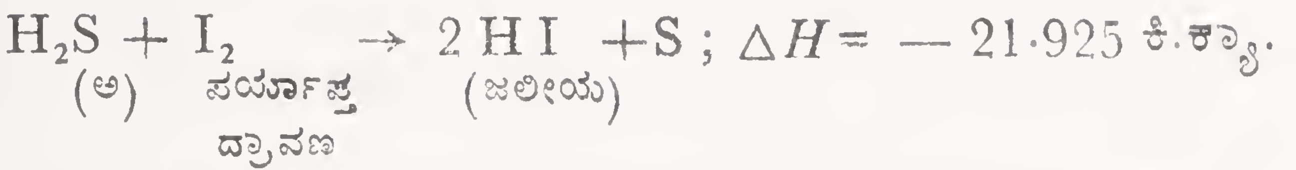


124 ಗ್ರಾಂ ಬಿಳಿ ರಂಜಕ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಕೆಂಪುರಂಜಕಕ್ಕೆ ಪರಿವರ್ತಿತವಾದಾಗ 17·6 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವುದು ಎಂದು ಇದರ ತಾತ್ಪರ್ಯ.

(c) **ತಾಪ:** ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವ ತಾಪಕ್ಕೆ ಅನುಸಾರವಾಗಿಯೂ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳಾಗುವುದು ಅನುಭವ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದನ್ನು ನಿಗದಿ ಮಾಡಬೇಕು. ಸೂಕ್ತ ನಿರ್ದೇಶನವಿಲ್ಲದಿದ್ದರೆ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಪ್ರಯೋಗಶಾಲೆಯ ತಾಪದಲ್ಲಿ ನಡೆಸಲಾಗಿದೆ ಎಂದು ಭಾವಿಸಿಕೊಳ್ಳಬೇಕು.

(d) **ದ್ರಾವಣ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದರೆ:** ಶುಷ್ಕ ಪದಾರ್ಥಗಳ ನಡುವೆ ಕ್ರಿಯೆ ಜರಗಿದಾಗ ತೋರುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗೂ ಅದೇ ವಸ್ತುಗಳು ದ್ರಾವಣ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ವರ್ತಿಸಿದಾಗ ತೋರುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗೂ ಅಂತರ ಇರುವುದು. ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಸಲ್ಫೈಡ್ ಮತ್ತು ಅಯೊಡೀನ್‌ಗಳ ನಡುವಣ ಕ್ರಿಯೆ ಇದಕ್ಕೆ ನಿದರ್ಶನ.





2·4 ಅಂಗೀಕೃತ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಗಳು

ಕೆಲವು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಬಗೆಯ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಉಷ್ಣಗಳನ್ನು ಪದೇ ಪದೇ ಹೇಳಬೇಕಾಗಿ ಬರುವುದರಿಂದ ಕೆಲವು ಅಂಗೀಕೃತ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಗಳನ್ನು ಬಳಸುತ್ತಾರೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ 'ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ', 'ತಟಸ್ಥೀಕರಣೋಷ್ಣ', 'ದಹನೋಷ್ಣ', 'ದ್ರಾವಣೋಷ್ಣ', 'ಸಂಯೋಜಿತ ಜಲೋಷ್ಣ' ಮುಂತಾದ ಪದಗುಚ್ಛಗಳಿಗೆ ಅಂಗೀಕೃತ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಗಳು ಬಳಕೆಯಲ್ಲಿವೆ.

1 ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ (heat of formation) : ಮಾಮೂಲು ಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿರುವ ಧಾತುಗಳಿಂದ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಸಂಯುಕ್ತ ರೂಪುಗೊಂಡಾಗ ಆಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗೆ ಈ ಹೆಸರು.

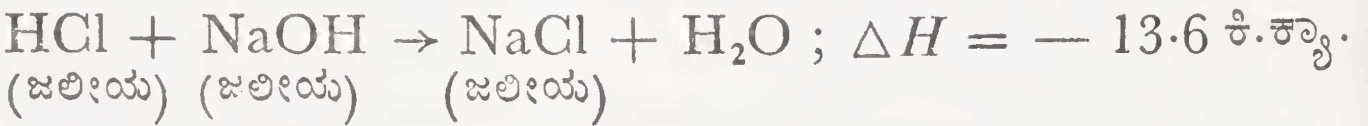
ಉದಾಹರಣೆ



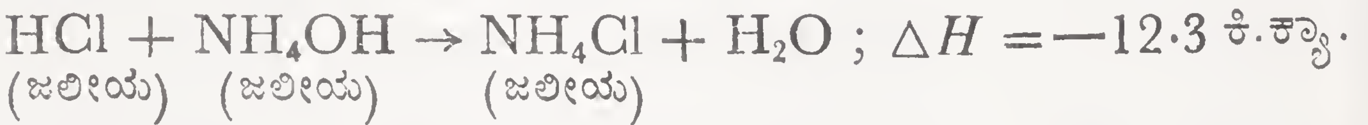
ಅಂದರೆ ಒಂದು ಮೋಲ್ ನೈಟ್ರಿಕ್ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಅನಿಲ ತನ್ನ ಅಂಗಧಾತುಗಳಾದ ನೈಟ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಅನಿಲಗಳಿಂದ ರೂಪುಗೊಂಡಾಗ 21·6 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಡುವುದು. ಇಲ್ಲಿ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣದ ಬೆಲೆ ಧನ ಪರಿಮಾಣವಾದುದರಿಂದ ನೈಟ್ರಿಕ್ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಅಂತರುಷ್ಣಕ ಪದಾರ್ಥ. ಅಮೋನಿಯದ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣದ ಬೆಲೆ ಋಣ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದು ಬಹಿರುಷ್ಣಕ.

2 ತಟಸ್ಥೀಕರಣೋಷ್ಣ (heat of neutralisation). ಸಾರರಿಕ್ತ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಸಮಾನ ತೂಕ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲ ಸಾರರಿಕ್ತ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಸಮಾನ ತೂಕ ಆಮ್ಲವನ್ನು ತಟಸ್ಥೀಕರಿಸಿದಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಯನ್ನು ಹೀಗೆಂದು ಕರೆಯುವರು.

ಉದಾಹರಣೆ



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \; ; \; \triangle H = -13{\cdot}6 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$
(ಜಲೀಯ) (ಜಲೀಯ) (ಜಲೀಯ)

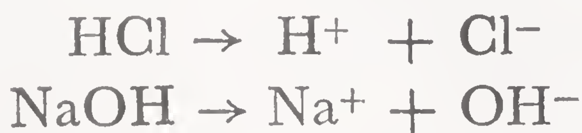


$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O \; ; \; \triangle H = -12{\cdot}3 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$
(ಜಲೀಯ) (ಜಲೀಯ) (ಜಲೀಯ)

ಸಾರಯುತ ದ್ರಾವಣ ರಿಕ್ತಕದೊಡನೆ ಬೆರೆತು ರಿಕ್ತಗೊಳ್ಳುವಾಗ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳು ಉಂಟಾಗುವುವು. ತಟಸ್ಥೀಕರಣೋಷ್ಣಗಳನ್ನು ಅಳೆಯುವಾಗ ಇದರಿಂದ ಅಳತೆ ದೋಷಯುತವಾಗುವುದು. ಈ ತೊಂದರೆಯನ್ನು ನಿವಾರಿಸುವುದಕ್ಕಾಗಿ ಸಾರರಿಕ್ತ ದ್ರಾವಣಗಳನ್ನೆ ಉಪಯೋಗಿಸಬೇಕು.

ಆಮ್ಲ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲಗಳೆರಡೂ ಪ್ರಬಲವಾದುವಾದರೆ ತಟಸ್ಥೀಕರಣೋಷ್ಣ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ನೈಟ್ರಿಕ್ ಆಮ್ಲ, ಹೈಡ್ರೊಕ್ಲೋರಿಕ್ ಆಮ್ಲ, ಹೈಡ್ರಯೊಡಿಕ್ ಆಮ್ಲ ಇವುಗಳಲ್ಲಿ ಯಾವುದನ್ನೆ ಆಗಲಿ ಸೋಡಿಯಂ ಹೈಡ್ರಾಕ್ಸೈಡ್ ಅಥವಾ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಹೈಡ್ರಾಕ್ಸೈಡ್ ತಟಸ್ಥೀಕರಿಸಿದರೆ 13600 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುತ್ತದೆ. ಇದಕ್ಕೆ ಆಮ್ಲ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲಗಳೆರಡೂ ಪ್ರಬಲವಾದ್ದರಿಂದ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಅಯಾನೀಕೃತವಾಗಿರುವುದು ಕಾರಣ.

ಉದಾಹರಣೆಗೆ

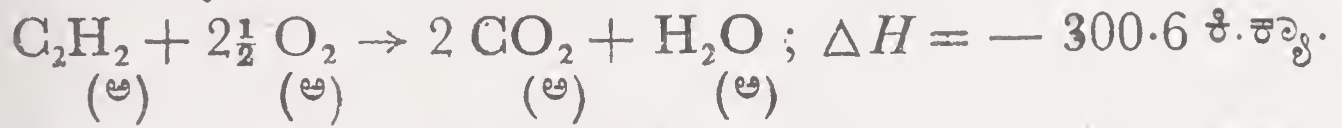


$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

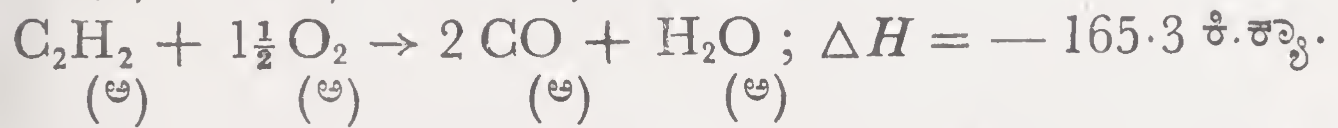
ಎರಡು ದ್ರಾವಣಗಳೂ ಬೆರೆತಾಗ H^+ ಅಯಾನ್‌ಗಳೂ OH^- ಅಯಾನ್‌ಗಳೂ ಕಲೆತು ನೀರು ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವುದು. ಯಾವ ಪ್ರಬಲ ಆಮ್ಲವೆ ಆಗಲಿ ಮತ್ತು ಯಾವ

ಪ್ರಬಲ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲವೆ ಆಗಲಿ ಬೆರೆತಾಗ ನಡೆಯುವುದು ಈ ನಿಷ್ಪಳ ಕ್ರಿಯೆಯೆ ಆದ್ದರಿಂದ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವ ಉಷ್ಣ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವುದಿಲ್ಲ.

3 **ದಹನೋಷ್ಣ** (heat of combustion) : ಒಂದು ಮೋಲ್ ಪದಾರ್ಥ ಹೆಚ್ಚುವರಿ ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ನಲ್ಲಿ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ದಹಿಸಿದಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಯನ್ನು ಆ ಪದಾರ್ಥದ ದಹನೋಷ್ಣ ಎಂದು ಕರೆಯುತ್ತಾರೆ. ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು ಗಮನಿಸಿ.



$$C_2H_2 + 2\tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O\ ;\ \Delta H = -\ 300{\cdot}6 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$
(ಅ) (ಅ) (ಅ) (ಅ)



$$C_2H_2 + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2\,CO + H_2O\ ;\ \Delta H = -\ 165{\cdot}3 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$
(ಅ) (ಅ) (ಅ) (ಅ)

ಎರಡನೆ ಸಂದರ್ಭದಲ್ಲಿ ಅಸಿಟಲೀನ್ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಉತ್ಕರ್ಷಿತವಾಗಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದರ ದಹನೋಷ್ಣ —300·6 ಕಿ. ಕ್ಯಾ., — 165·3 ಕಿ. ಕ್ಯಾ. ಅಲ್ಲ.

ದಹನೋಷ್ಣ ನಿರ್ಣಯದ ವ್ಯಾಪ್ತಿ ಮತ್ತು ಉಪಯೋಗ

(i) ಕಾರ್ಬನಿಕ ಪದಾರ್ಥಗಳ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣಗಳನ್ನು ನೇರವಾಗಿ ಕಂಡು ಹಿಡಿಯುವುದು ಅಸಾಧ್ಯ. ಆದರೆ ಅವುಗಳ ದಹನೋಷ್ಣಗಳನ್ನು ನಿಕರವಾಗಿ ನಿರ್ಣಯಿಸಬಹುದು. ಇವುಗಳ ಸಹಾಯದಿಂದ ಕಾರ್ಬನಿಕ ಪದಾರ್ಥಗಳ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣಗಳನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕುವರು.

(ii) ಕಾರ್ಬನಿಕ ಸಂಯುಕ್ತಗಳ ರಚನಾ ವಿನ್ಯಾಸವನ್ನು ತೀರ್ಮಾನಿಸಲು ಸಹಾಯಕ.

(iii) ಉರವಲು ಮತ್ತು ಆಹಾರ ಪದಾರ್ಥಗಳ ಉಷ್ಣೋದ್ಭವ ಮೌಲ್ಯಗಳನ್ನು (calorific values) ನಿರ್ಣಯಿಸಬಹುದು. ನಾವು ಸೇವಿಸಿದ ಆಹಾರ ಉಸಿರಾಡುವ ಗಾಳಿಯಲ್ಲಿ ಇರುವ ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ನಲ್ಲಿ ನಿಧಾನವಾಗಿ ಉರಿದು (ಇದನ್ನು ಮಂದ ದಹನ ಎನ್ನುತ್ತಾರೆ) ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆ ಮಾಡುವುದರಿಂದ ಶರೀರಕ್ಕೆ ಶಾಖವೂ ನಮ್ಮ ದೈನಂದಿನ

ಪರಿಚಿತ ಪದಾರ್ಥಗಳ ದಹನೋಷ್ಣಗಳು (ಪ್ರಮಾಣಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿ)

	ಕಿ.ಕ್ಯಾ./ಮೋಲ್		ಕಿ.ಕ್ಯಾ./ಮೋಲ್		ಕಿ.ಕ್ಯಾ./ಕಿ.ಗ್ರಾಂ.
ಮೀಥೇನ್	212·8	ಮಿಥೆನಾಲ್	173·6	ಕಬ್ಬಿನ ಸಕ್ಕರೆ	3946
ಈಥೇನ್	372·8	ಎಥೆನಾಲ್	326·7	ಧಾನ್ಯಗಳು, ಅಕ್ಕಿ	3440
ಪ್ರೋಪೇನ್	530·6	ಪ್ರೊಪೆನಾಲ್	480·5	ಎಣ್ಣೆಗಳು ಮತ್ತು	
ಬ್ಯೂಟೇನ್	687·9	ಬ್ಯುಟೆನಾಲ್	638·6	ಕೊಬ್ಬುಗಳು	8110
ಎಥಿಲೀನ್	337·3	ಗ್ಲಿಸರಾಲ್	397·0	ಸಾಂದ್ರೀಕೃತ ಹಾಲು	3330
ಅಸಿಟಲೀನ್	342·0			ಮೀನು	2220

ಚಟುವಟಿಕೆಗಳಿಗೆ ಶಕ್ತಿಯೂ ಒದಗುವುದು. ಒಬ್ಬ ಪ್ರಾಪ್ತ ವಯಸ್ಕನಿಗೆ ದಿನಂಪ್ರತಿ 2000–3000 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣ ಒದಗಿಸುವ ಆಹಾರ ಪೂರಯಿಸಬೇಕು. ಕೆಲವು ಆಹಾರ ಪದಾರ್ಥಗಳಿಂದ ಒದಗುವ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಮೇಲಿನ ಪಟ್ಟಿಯಿಂದ ತಿಳಿಯಬಹುದು. ಇದರಿಂದ ಒಂದು ರಾಷ್ಟ್ರದ ಜನತೆಗೆ ಬೇಕಾದ ವಾರ್ಷಿಕ ಆಹಾರ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. ಭಾರತದಲ್ಲಿ ಒಬ್ಬ ಪ್ರಾಪ್ತ ವಯಸ್ಕನು ಸೇವಿಸುವ ಆಹಾರದಿಂದ ಸರಾಸರಿ 1600 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಮಾತ್ರ ಲಭ್ಯವೆಂದು ಒಂದು ಅಂದಾಜು. ಪಾಶ್ಚಾತ್ಯ ದೇಶಗಳಲ್ಲಾದರೆ ಅದು ಸುಮಾರು 3000 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಧಾನ್ಯಗಳಿಗಿಂತ ಎಣ್ಣೆಗಳು ಮತ್ತು ಕೊಬ್ಬುಗಳ ದಹನೋಷ್ಣ ಗಣನೀಯವಾದ್ದರಿಂದ ಶೀತದೇಶದ ಜನರು ಇಂಥ ಆಹಾರ ಪದಾರ್ಥಗಳನ್ನು ಹೆಚ್ಚು ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಸೇವಿಸಬೇಕಾದುದು ಸಹಜವೆ.

(iv) ದಹನೋಷ್ಣದ ಒಂದು ಸ್ವಾರಸ್ಯಕರವಾದ ಉಪಯೋಗ ಎಂದರೆ ಅನಿಲ ಜ್ವಾಲೆಗಳ ಪರಮಾವಧಿ ತಾಪದ ಲೆಕ್ಕಾಚಾರ. ಅದನ್ನು ಗುಣಿಸುವುದು ಸುಲಭ. ಯಾವ ಅನಿಲದ ದಹನದಿಂದ ಜ್ವಾಲೆ ಉಂಟಾಗಿದೆಯೊ ಅದರ ದಹನೋಷ್ಣ ತಿಳಿದುಕೊಳ್ಳುವುದು ಮೊದಲ ಕೆಲಸ. ಅನಂತರ ದಹನೋತ್ಪನ್ನಗಳ ಉಷ್ಣಧಾರಣ ಸಾಮರ್ಥ್ಯಗಳ ನೆರವಿನಿಂದ ಅವು, ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಉಪಯೋಗಿಸಿಕೊಂಡು ಪರಮಾವಧಿ ಎಷ್ಟು ತಾಪವನ್ನು ಮುಟ್ಟಬಲ್ಲವು ಎಂಬುದನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು.

ಉದಾಹರಣೆ

ಹಬೆಯ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ 57·8 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ನೀರಾವಿಯ ಸರಾಸರಿ ಉಷ್ಣಧಾರಣ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ 9·3 ಕಿ.ಕ್ಯಾ./ಮೋಲ್ ಆಗಿದ್ದರೆ ಆಕ್ಸಿ-ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಜ್ವಾಲೆಯಿಂದ ನಾವು ಉತ್ಪತ್ತಿಮಾಡಬಹುದಾದ ಗರಿಷ್ಠ ತಾಪವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ.

9·3 ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣ 1 ಮೋಲ್ ನೀರಿನ ತಾಪವನ್ನು 1° ಸೆಂ. ಏರಿಸುವುದು.

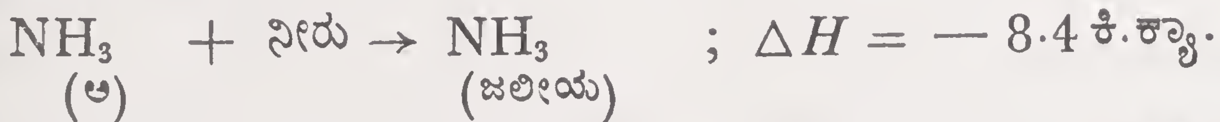
$$\therefore 57800 \quad ,, \quad ,, \quad \frac{57800}{9 \cdot 3} = 6215^\circ \text{ ಸೆಂ.}$$

ಕಾರ್ಯತಃ ಇಷ್ಟು ತಾಪ ಉಂಟಾಗುವುದಿಲ್ಲ. ವಾತಾವರಣಕ್ಕೆ ಉಷ್ಣ ಪ್ರಸಾರವಾಗಿ ನಷ್ಟ ಸಂಭವಿಸುವುದು, ಅಸಂಪೂರ್ಣ ದಹನ ಮೊದಲಾದ ಕಾರಣಗಳಿಂದ ಜ್ವಾಲೆಯ ತಾಪ ನಿರೀಕ್ಷಿತ ಮಟ್ಟ ತಲಪದು.

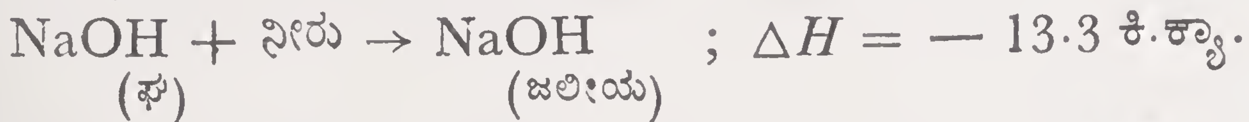
4 ದ್ರಾವಣೋಷ್ಣ (heat of solution) : ಅಧಿಕ ಪರಿಮಾಣ ನೀರಿನಲ್ಲಿ—ಅಂದರೆ ಇನ್ನಷ್ಟು ನೀರು ಸೇರಿಸಿದಾಗ ಯಾವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಯಾಗದಿರುವಷ್ಟು—ಒಂದು ಮೋಲ್ ಪದಾರ್ಥವನ್ನು ವಿಲೀನಮಾಡಿದಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಯನ್ನು ಆ ಪದಾರ್ಥದ 'ದ್ರಾವಣೋಷ್ಣ' ಎನ್ನುತ್ತಾರೆ. ಬಹುತೇಕ ಪದಾರ್ಥಗಳು

ನೀರಿನಲ್ಲಿ ವಿಲೀನವಾದಾಗ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೀರುತ್ತವೆ. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ ತಾಪ ಏರಿದಂತೆ ಅವುಗಳ ದ್ರಾವಣತೆಯೂ ಹೆಚ್ಚುವುದು.

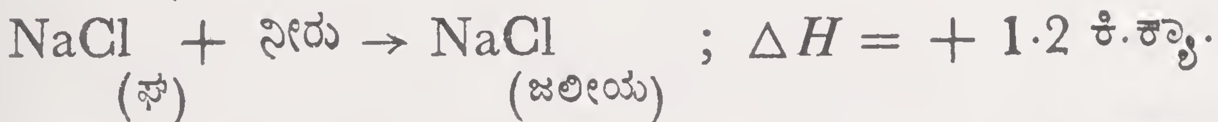
ಉದಾಹರಣೆ



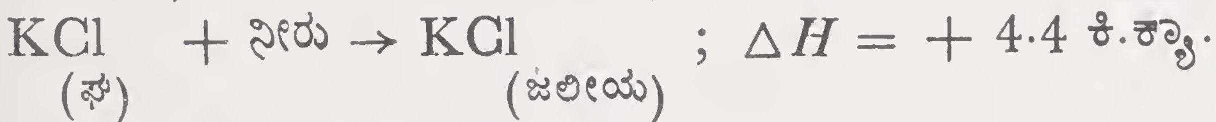
$$NH_3 \underset{(\text{ಅ})}{} + \text{ನೀರು} \rightarrow NH_3 \underset{(\text{ಜಲೀಯ})}{} \;;\; \Delta H = -8.4 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$



$$NaOH \underset{(\text{ಘ})}{} + \text{ನೀರು} \rightarrow NaOH \underset{(\text{ಜಲೀಯ})}{} \;;\; \Delta H = -13.3 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$



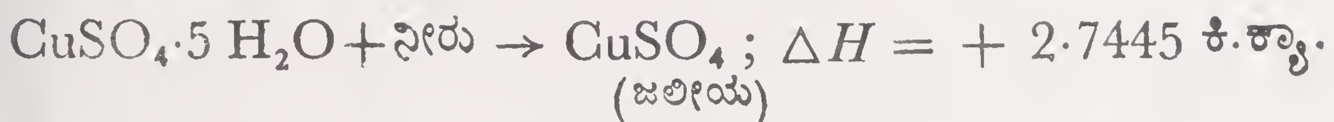
$$NaCl \underset{(\text{ಘ})}{} + \text{ನೀರು} \rightarrow NaCl \underset{(\text{ಜಲೀಯ})}{} \;;\; \Delta H = +1.2 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$



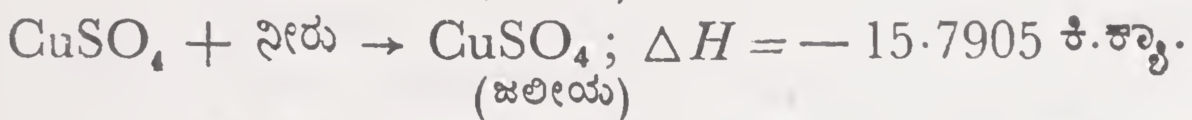
$$KCl \underset{(\text{ಘ})}{} + \text{ನೀರು} \rightarrow KCl \underset{(\text{ಜಲೀಯ})}{} \;;\; \Delta H = +4.4 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$

5 ಸಂಯೋಜಿತ ಜಲೋಷ್ಣ (heat of hydration) : ಒಂದು ಮೋಲ್ ನಿರ್ಜಲ ಪದಾರ್ಥ ಅಗತ್ಯವಿದ್ದಷ್ಟು ಮೋಲ್ ನೀರಿನೊಡಗೂಡಿ ತನ್ನ ಜಲಸಂಯುಕ್ತವನ್ನು ಕೊಟ್ಟಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಯನ್ನು ಹೀಗೆಂದು ಕರೆಯುತ್ತಾರೆ. ಜಲಸಂಯುಕ್ತ ಮತ್ತು ಅದರ ನಿರ್ಜಲ ರೂಪಗಳ ದ್ರಾವಣೋಷ್ಣಗಳಿಂದ ಇದನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸಬಹುದು.

ಉದಾಹರಣೆ



$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O + \text{ನೀರು} \rightarrow CuSO_4 \underset{(\text{ಜಲೀಯ})}{} \;;\; \Delta H = +2.7445 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$



$$CuSO_4 + \text{ನೀರು} \rightarrow CuSO_4 \underset{(\text{ಜಲೀಯ})}{} \;;\; \Delta H = -15.7905 \text{ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.}$$

$\therefore$ ತಾಮ್ರದ ಸಲ್ಫೇಟ್‌ನ ಸಂಯೋಜಿತ ಜಲೋಷ್ಣ $= -18.535$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.

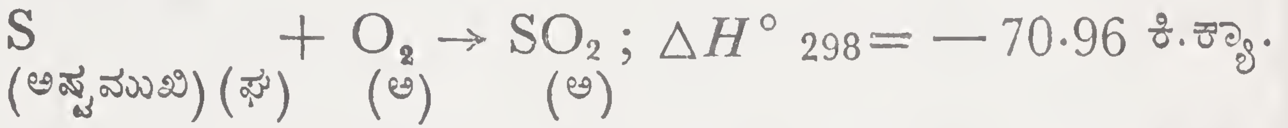
2.5 ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ನಿಯಮಗಳು

ಇದುವರೆಗೆ ವಿವರಿಸಿದ ನಾನಾ ಬಗೆಯ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳು ಎರಡು ನಿಯಮಗಳಿಗೆ ಬದ್ಧವಾಗಿ ನಡೆಯುವುವು. ಇವುಗಳಿಗೆ ಶಕ್ತಿ ನಿತ್ಯತ್ವ ನಿಯಮವೆ ಆಧಾರ. ಅಂದರೆ ಇವು ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಉಪನಿಯಮಗಳು ಎಂದಾಯಿತು.

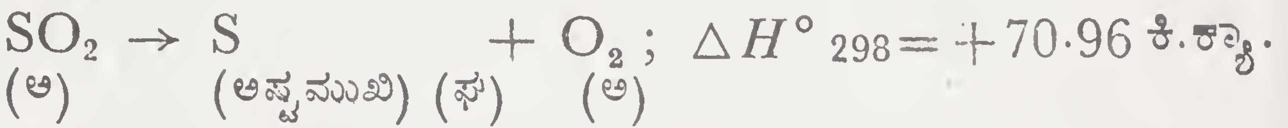
ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮ : ಇದನ್ನು ನಿರೂಪಿಸಿದವರು ಲೆವಾಸಿಯೆ ಮತ್ತು ಲ್ಯಾಪ್ಲೇಸ್ (1780). ಇದರ ಪ್ರಕಾರ **ಒಂದು ಸಂಯುಕ್ತವನ್ನು ಅದರ ಅಂಗಧಾತುಗಳಿಗೆ ವಿಭಜಿಸಲು ಅಗತ್ಯವಾದ ಉಷ್ಣದ ಪರಿಮಾಣ ಅದೇ**

ಸಂಯುಕ್ತ ಅಂಗಧಾತುಗಳಿಂದ ರೂಪುಗೊಂಡಾಗ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ ಸಮನಾಗಿರುವುದು. ಇಲ್ಲದಿದ್ದರೆ ಒಂದು ಸಂಯುಕ್ತವನ್ನು ಅದರ ಅಂಗ ಧಾತುಗಳಿಂದ ತಯಾರಿಸಿ ಅನಂತರ ಅದನ್ನು ವಿಭಜಿಸಿ ಅನಂತ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಉತ್ಪಾದಿಸ ಬಹುದಾಗಿತ್ತು. ಶಕ್ತಿ ನಿತ್ಯತ್ವ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಇದು ಅಸಾಧ್ಯ. ಆದ್ದರಿಂದ ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮೀಕರಣಗಳನ್ನು—ಬೀಜಗಣಿತದಲ್ಲಿ ಮಾಡುವಂತೆ—ಧನ ಋಣ ಚಿಹ್ನೆಗಳನ್ನು ಸೂಕ್ತವಾಗಿ ಬದಲಾಯಿಸಿ ತಿರುಗುಮುರುಗು ಮಾಡಿ ಬರೆಯಬಹುದು.

ಉದಾಹರಣೆ



$\underset{\text{(ಅಷ್ಟಮುಖಿ) (ಘ)}}{S} + \underset{\text{(ಅ)}}{O_2} \rightarrow \underset{\text{(ಅ)}}{SO_2}\ ;\ \Delta H^\circ_{298} = -70{\cdot}96$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.



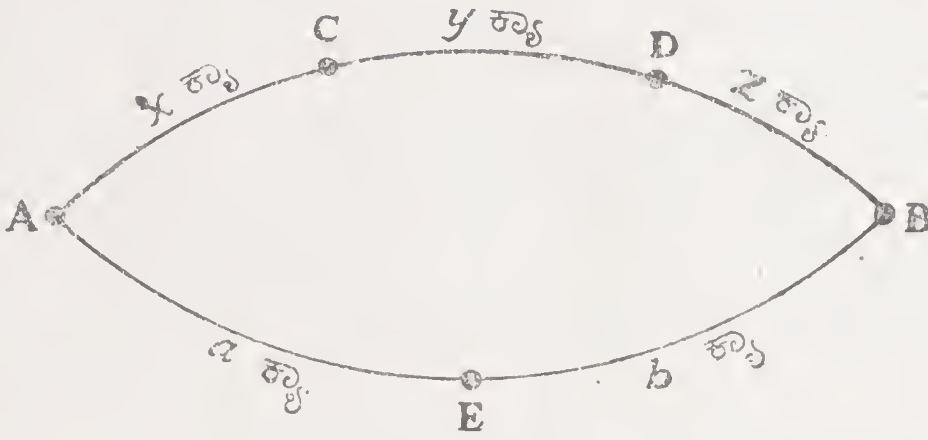
$\underset{\text{(ಅ)}}{SO_2} \rightarrow \underset{\text{(ಅಷ್ಟಮುಖಿ) (ಘ)}}{S} + \underset{\text{(ಅ)}}{O_2}\ ;\ \Delta H^\circ_{298} = +70{\cdot}96$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.

ಎಲ್ಲ ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೂ ಇದು ಅನ್ವಯಿಸುತ್ತದೆ.

ಎರಡನೆ ನಿಯಮ : ಇದನ್ನು ಪ್ರತಿಪಾದಿಸಿದವನು ಜಿ. ಎಚ್. ಹೆಸ್ (1840) ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳ ಆಧಾರದ ಮೇಲೆ ನಿರೂಪಿತವಾದ ಈ ನಿಯಮಕ್ಕೆ **ಹೆಸ್‌ನ ಸ್ಥಿರೋಷ್ಣ ಸಂಕಲನ ನಿಯಮ** ಎಂದು ಹೆಸರು. ಅದರ ಪ್ರಕಾರ **ಒಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ಹಲವಾರು ಹಂತಗಳಲ್ಲಿ ಜರುಗಿದರೆ ಆ ವಿವಿಧ ಹಂತ ಗಳ ಉಷ್ಣಗಳ ಮೊತ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ ಸಮನಾಗಿರುವುದು.** ಅಂದರೆ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದಾಗ ಆಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆ ಕ್ರಿಯೆಯ ಕಾಲಾವಧಿಯನ್ನಾಗಲಿ ಅಥವಾ ಕ್ರಿಯೆ ಒಳಗೊಂಡಿರುವ ಹಂತಗಳನ್ನಾಗಲಿ ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದಿಲ್ಲ. ಕ್ರಿಯಾಪೂರ್ವ ಮತ್ತು ಕ್ರಿಯೋತ್ತರ ಸ್ಥಿತಿಗಳಿಗೆ ಮಾತ್ರ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುದು. ಈ ನಿಯಮಕ್ಕೆ ತಾತ್ತ್ವಿಕ ಮತ್ತು ಪ್ರಾಯೋಗಿಕ ಆಧಾರಗಳಿವೆ.

ತಾತ್ತ್ವಿಕ ಸಮರ್ಥನೆ

ಚಿತ್ರ 2·1ರಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿರುವಂತೆ ಒಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಮಂಡಲದ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು A ಬಿಂದು ಸೂಚಿಸಲಿ. ಅದು B ಬಿಂದು ಸೂಚಿಸುವ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ತಲಪಿದೆ ಎಂದಿಟ್ಟುಕೊಳ್ಳೋಣ. ಹೀಗಾಗಲು ಎರಡು ಭಿನ್ನಮಾರ್ಗಗಳಿವೆ. ಮೊದಲನೆ ಹಾದಿಯಲ್ಲಿ C ಮತ್ತು D ಬಿಂದುಗಳಿಂದ ಸೂಚಿತಗೊಂಡಿರುವ ಎರಡು ಮಧ್ಯಸ್ಥ ಸ್ಥಿತಿ ಗಳಿರಲಿ. ಈ ಮೂರು ಹಂತಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದಾಗ ಕ್ರಮವಾಗಿ x, y ಮತ್ತು z ಕ್ಯಾಲೊರಿ ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗಲಿ. ಆಗ ಒಟ್ಟು ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಉಷ್ಣದ



ಚಿತ್ರ 2.1

ಮೊತ್ತ $(x+y+z)$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು. ಎರಡನೆ ಮಾರ್ಗದಲ್ಲಿ E ಬಿಂದುವಿನಿಂದ ಸೂಚಿತಗೊಂಡ ಒಂದೇ ಮಧ್ಯಸ್ಥ ಸ್ಥಿತಿಯಿದೆ. ಮಂಡಲ A ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ E ಸ್ಥಿತಿಗೆ ಬಂದಾಗ a ಕ್ಯಾಲೊರಿ ಉಷ್ಣವೂ E ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ B ಸ್ಥಿತಿ ತಲಪಿದಾಗ b ಕ್ಯಾಲೊರಿ ಉಷ್ಣವೂ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗಲಿ. ಈಗ ಹೊರಬಿದ್ದ ಉಷ್ಣದ ಮೊತ್ತ $(a+b)$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು. ಹೆಸ್‌ನ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ,

$$(x + y + z) = (a + b)$$

ತಾತ್ಕಾಲಿಕವಾಗಿ ಹಾಗಲ್ಲ ಎಂದು ಭಾವಿಸೋಣ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ $(a+b)$, $(x+y+z)$ ಗಿಂತ ಹೆಚ್ಚಾಗಿರಲಿ. ನಾವು ಕ್ರಿಯಾಮಂಡಲವನ್ನು A ನಿಂದ E ಮಾರ್ಗವಾಗಿ B ಗೆ ಒಯ್ದಾಗ $(a+b)$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆ ಆಗಬೇಕು; ಮತ್ತೆ D, C ಮೂಲಕ A ಗೆ ಹಿಂತಿರುಗಿಸಿದಾಗ $(x+y+z)$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಡಬೇಕು. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ಕ್ರಿಯಾಸರಣಿಯಲ್ಲಿ $(a+b) - (x+y+z)$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ನಿವ್ವಳ ಉಷ್ಣ ಸಂಪಾದನೆಯಾಗುವುದು. ಹೀಗೆ ಈ ಕ್ರಿಯಾಚಕ್ರವನ್ನು ಪುನರಾವರ್ತಿಸಿದರೆ ಅನಾಯಾಸವಾಗಿ ಶೂನ್ಯದಿಂದ ಶಕ್ತಿ ಸೃಷ್ಟಿಸಿದಂತಾಗುವುದಿಲ್ಲವೆ? ಶಕ್ತಿ ನಿತ್ಯತ್ವ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಇದು ಅಸಾಧ್ಯ. ಆದ್ದರಿಂದ $(a+b)$ ಮತ್ತು $(x+y+z)$ ಪರಸ್ಪರ ಸಮನಾಗಿರಲೇಬೇಕು.

ಪ್ರಾಯೋಗಿಕ ಸಮರ್ಥನೆ

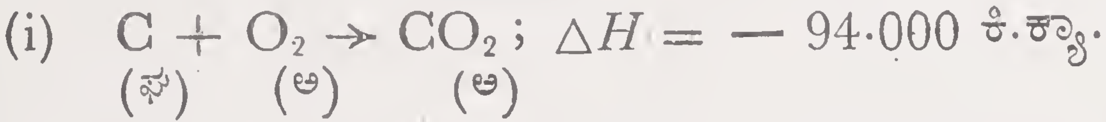
56 ಗ್ರಾಂ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡನ್ನು 111 ಗ್ರಾಂ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡುಳ್ಳ ದುರ್ಬಲ ದ್ರಾವಣವನ್ನಾಗಿ ಪರಿವರ್ತಿಸಲು ಮುಂದಿನ ಪುಟದಲ್ಲಿರುವ ಪಟ್ಟಿಯಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿರುವಂತೆ ಎರಡು ವಿಧಾನಗಳಿವೆ. ಈ ಎರಡು ವಿಧಾನಗಳಲ್ಲೂ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆ ಒಂದೇ ಸಮನಾಗಿರುವುದನ್ನು ಗಮನಿಸಿ. ಇದರಿಂದ ಹೆಸ್‌ನ ನಿಯಮವನ್ನು ಸಮರ್ಥಿಸಿದಂತಾಗುವುದು.

ಪಥ 1	ಪಥ 2
1 ಕೊಟ್ಟಿರುವ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ಗೆ ಮಿತ ಪರಿಮಾಣ ನೀರನ್ನು ಕೂಡಿಸಿ ಅರಳಿಸುವುದು. CaO (ಘ) + ನೀರು → $Ca(OH)_2$ (ಘ) ; $\Delta H = -15$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ. 2 ಅರಳಿದ ಸುಣ್ಣಕ್ಕೆ ಧಾರಾಳವಾಗಿ ನೀರನ್ನು ಸೇರಿಸಿ ಅದರ ದುರ್ಬಲ ದ್ರಾವಣವನ್ನು ತಯಾರಿಸುವುದು. $Ca(OH)_2$ (ಘ) + ನೀರು → $Ca(OH)_2$ (ಜಲೀಯ) $\Delta H = -3$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ. 3 ಲಭ್ಯವಾದ ಸುಣ್ಣದ ತಿಳಿನೀರಿಗೆ ಎರಡು ಮೋಲ್ ದುರ್ಬಲ ಹೈಡ್ರೊಕ್ಲೋರಿಕ್ ಆಮ್ಲ ಸೇರಿಸಿ ತಟಸ್ಥೀಕರಿಸುವುದು. $Ca(OH)_2$ (ಜಲೀಯ) + $2\,HCl$ (ಜಲೀಯ) → $CaCl_2$ (ಜಲೀಯ) + $2\,H_2O$; $\Delta H = -28$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.	ಕೊಟ್ಟಿರುವ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡನ್ನು ಅಪೇಕ್ಷಿತ ಪರಿಮಾಣ ದುರ್ಬಲ ಹೈಡ್ರೊಕ್ಲೋರಿಕ್ ಆಮ್ಲಕ್ಕೆ ಹಾಕಿ ನೇರವಾಗಿ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ದ್ರಾವಣ ತಯಾರಿಸುವುದು. CaO (ಘ) + $2\,HCl$ (ಜಲೀಯ) → $CaCl_2$ (ಜಲೀಯ) + H_2O $\Delta H = -46$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.
ಒಟ್ಟು ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆ -46 ಕಿ.ಕ್ಯಾ.	ಒಟ್ಟು ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆ -46 ಕಿ.ಕ್ಯಾ.

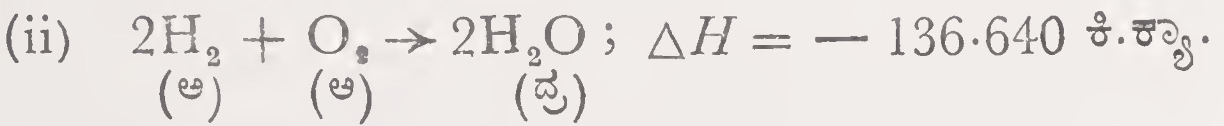
2·6 ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಲೆಕ್ಕಾಚಾರಗಳು

ಹೆಸ್‌ನ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮೀಕರಣಗಳನ್ನು—ಬೀಜ ಗಣಿತದಲ್ಲಿ ಮಾಡುವಂತೆ—ಕೂಡಿ ಕಳೆಯಬಹುದು. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಸಾಮಾನ್ಯ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿ ಜರಗಲಾರದ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಉಷ್ಣಗಳನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಲು ಈ ನಿಯಮ ನೆರ

ವಾಗುತ್ತದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಮೀಥೇನ್‌ನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣವನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸಬೇಕಾಗಿದೆ ಎಂದಿಟ್ಟುಕೊಳ್ಳೋಣ. ಸಾಮಾನ್ಯ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿ ಕಾರ್ಬನ್ ಮತ್ತು ಹೈಡ್ರೊಜನ್‌ಗಳು ಸಂಯೋಗಗೊಂಡು ಮೀಥೇನನ್ನು ಉತ್ಪತ್ತಿಮಾಡುವುದಿಲ್ಲ. ಇದಕ್ಕೆ ಒಂದು ಉಪಾಯ ಹೂಡೋಣ. ಕಾರ್ಬನ್ ದಹಿಸಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್ ಉತ್ಪತ್ತಿ ಮಾಡುವುದು ಮತ್ತು ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ದಹಿಸಿ ಎರಡು ಮೋಲ್ ನೀರನ್ನು ಉತ್ಪತ್ತಿಮಾಡುವುದು—ಇವೆರಡೂ ಕಾರ್ಯಸಾಧ್ಯವಾದ ಕ್ರಿಯೆಗಳು. ಎರಡೂ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಉಷ್ಣಗಳನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯೋಣ.

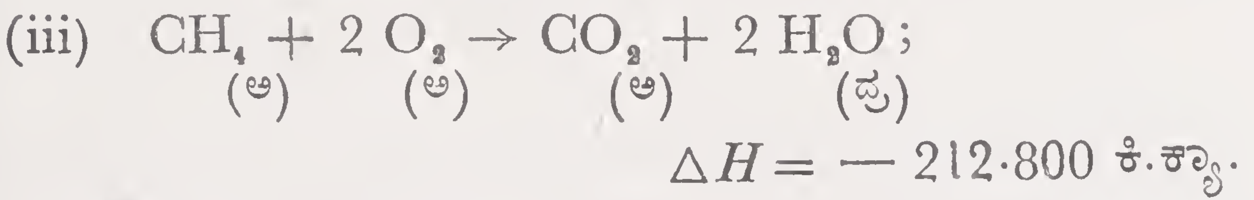


(i) $C + O_2 \rightarrow CO_2$; $\Delta H = -94{\cdot}000$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.
(ಘ) (ಅ) (ಅ)



(ii) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$; $\Delta H = -136{\cdot}640$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.
(ಅ) (ಅ) (ದ್ರ)

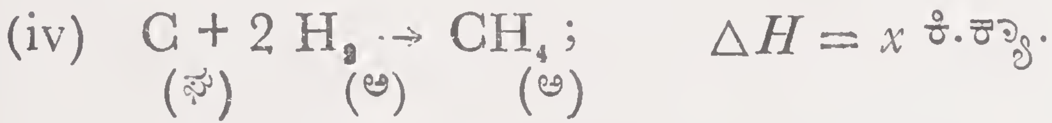
ಈಗ ಮೀಥೇನ್‌ನ ದಹನೋಷ್ಣವನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸೋಣ:



(iii) $CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$;
(ಅ) (ಅ) (ಅ) (ದ್ರ)

$\Delta H = -212{\cdot}800$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.

ಮೀಥೇನ್‌ನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ x ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಾಗಿರಲಿ. ಅಂದರೆ



(iv) $C + 2\,H_2 \rightarrow CH_4$; $\Delta H = x$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.
(ಘ) (ಅ) (ಅ)

(i) ಮತ್ತು (ii) ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಒಟ್ಟು ಪರಿಣಾಮ (iii) ಮತ್ತು (iv) ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಒಟ್ಟು ಪರಿಣಾಮ ಎರಡೂ ಒಂದೇ. ಆದ್ದರಿಂದ ಹೆಸ್‌ನ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ

$$(-94{\cdot}000) + (-136{\cdot}640) = x + (-212{\cdot}800)$$

$$\therefore -230{\cdot}640 = x - 212{\cdot}800$$

$$\therefore x = -230{\cdot}640 + 212{\cdot}800$$

$$= -17{\cdot}840$$ ಕಿ.ಕ್ಯಾ.

ಆದ್ದರಿಂದ ಮೀಥೇನ್‌ನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ ತಿಳಿದಂತಾಯಿತು.

2.7 ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಲೆಕ್ಕಾಚಾರಗಳಲ್ಲಿ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಭಾವನೆಯ ಉಪಯೋಗ

ಮುಂದೆ ತೋರಿಸಿರುವ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಪರಿಗಣಿಸಿ :



$$A + B \rightarrow AB ;\ \triangle H = -\, x$$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು

ಶಕ್ತಿ ನಿತ್ಯತ್ವ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವ ಮುನ್ನ ಮಂಡಲದ ಒಟ್ಟು ಶಕ್ತಿ ಎಷ್ಟಿತ್ತೊ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದ ಮೇಲೂ ಅಷ್ಟೇ ಇರಬೇಕು.

$$\therefore E_A + E_B = E_{AB} - x$$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು

ಒಂದು ಪದಾರ್ಥದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ನಿಜವಾದ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಅಳೆಯುವ ಯಾವ ವಿಧಾನವೂ ನಮಗೆ ತಿಳಿಯದು. ಆದರೆ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣಕ್ಕೂ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಗಳಿಗೂ ಸಂಬಂಧವಿದೆ. ಪ್ರಸಕ್ತ ಉದಾಹರಣೆಯಲ್ಲಿ AB ಸಂಯುಕ್ತದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಅದರ ಅಂಗಧಾತುಗಳ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಗಳ ಮೊತ್ತಕ್ಕಿಂತ x ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಕಡಮೆ. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ x ಕ್ಯಾಲೊರಿ ಉಷ್ಣ ಹೊರಬಿದ್ದಿದೆ. ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣಕ್ಕೂ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಬೆಲೆಗೂ ಸಂಬಂಧ ಕಲ್ಪಿಸಲು ಹಿಂದೆಯೆ ಹೇಳಿರುವಂತೆ 'ಪ್ರಮಾಣಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿರುವ ಎಲ್ಲ ಧಾತುಗಳ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಸೊನ್ನೆ' ಎಂಬ ನಿಷ್ಪ್ರಮಾಣೀಯ ನಿಯಮವನ್ನು ಹಾಕಿಕೊಂಡಿದ್ದಾರೆ. ಇದರ ಪ್ರಕಾರ

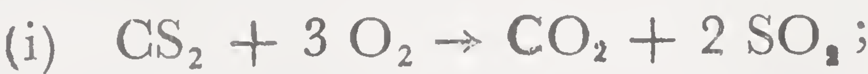
$$0 + 0 = E_{AB} - x$$ ಅಥವಾ $E_{AB} = x$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು.

ಇದರಿಂದ **ಒಂದು ಸಂಯುಕ್ತದ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣದ ಋಣಾತ್ಮಕ ಬೆಲೆಯೆ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ** ಎಂಬ ತೀರ್ಮಾನ ಹೊರಡುವುದು. ಒಂದು ಮೋಲ್ ಸಂಯುಕ್ತ ತನ್ನ ಅಂಗಧಾತುಗಳಿಗಿಂತ ಎಷ್ಟು ಹೆಚ್ಚು ಶಕ್ತಿ ಹೊಂದಿದೆ ಎಂಬುದನ್ನೆ ನಾವು ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಎಂದು ಇಲ್ಲಿ ಪರಿಗಣಿಸಿದ್ದೇವೆ. ಇದನ್ನು ನೆನಪಿನಲ್ಲಿಡಬೇಕು. ಈಗ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಭಾವನೆಯನ್ನು ಉಷ್ಣರಾಸಾಯನಿಕ ಲೆಕ್ಕಾಚಾರಗಳಿಗೆ ಅನ್ವಯಿಸಿ ನೋಡೋಣ.

ಉದಾಹರಣೆ

ಕಾರ್ಬನ್ ಡೈಸಲ್ಫೈಡ್, ಗಂಧಕ ಮತ್ತು ಕಾರ್ಬನ್‌ಗಳ ದಹನೋಷ್ಣಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ 265100 ಕ್ಯಾ., 71080 ಕ್ಯಾ., ಮತ್ತು 94300 ಕ್ಯಾ. ಆಗಿದ್ದರೆ ಕಾರ್ಬನ್ ಡೈಸಲ್ಫೈಡ್‌ನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ.

ಅಂಗೀಕೃತ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಗಳ ಪ್ರಕಾರ



(i) $CS_2 + 3\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,SO_2 ;$ $\triangle H = -\,265100$ ಕ್ಯಾ.



(ii) $S + O_2 \rightarrow SO_2 ;$ $\triangle H = -\,71080$ ಕ್ಯಾ.



(iii) $C + O_2 \rightarrow CO_2 ;$ $\triangle H = -\,94300$ ಕ್ಯಾ.

ಈ ಸಮೀಕರಣಗಳಿಗೆ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಭಾವನೆಯನ್ನು ಅನ್ವಯಿಸೋಣ. ಆಗ

ಸಮೀಕರಣ (ii) ರ ಪ್ರಕಾರ

$$0 + 0 = E_{SO_2} - 71080 \text{ ಕ್ಯಾ.}$$

$$\therefore \quad E_{SO_2} = 71080 \text{ ಕ್ಯಾ.}$$

ಸಮೀಕರಣ (iii) ರ ಪ್ರಕಾರ

$$0 + 0 = E_{CO_2} - 94300$$

$$\therefore \quad E_{CO_2} = 94300 \text{ ಕ್ಯಾ.}$$

ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (i) ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$E_{CS_2} + 0 = 94300 + (2 \times 71080) - 265100$$
$$= -28640$$

∴ ಕಾರ್ಬನ್ ಡೈಸಲ್ಫೈಡ್‌ನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ

$$\triangle H = - E_{CS_2} = 28640 \text{ ಕ್ಯಾ.}$$

ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದಾಗ ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಡುವುದರಿಂದ ಕಾರ್ಬನ್ ಡೈಸಲ್ಫೈಡ್ ಒಂದು ಅಂತರುಷ್ಣಕ ಪದಾರ್ಥ.

2·8 ಆಕಾಶಯಾನ ಸಮಸ್ಯೆ

ಒಂದು ಸಂಯುಕ್ತ ತನ್ನ ಅಂಗಧಾತುಗಳಿಗೆ ವಿಭಜಿಸಲ್ಪಟ್ಟಾಗ ಉಷ್ಣ ಹೀರುವುದು ಎಂದು ಈಗಾಗಲೆ ತಿಳಿದಿದ್ದೇವೆ. ಅಂತರಗ್ರಹ ಪ್ರಯಾಣಕ್ಕೆ ಉಪಯೋಗಿಸುವ ನೌಕೆಯ ರಚನೆಯಲ್ಲಿ ಈ ತತ್ತ್ವ ಸಹಾಯಕವಾಗಿದೆ. ಆಕಾಶನೌಕೆ ತನ್ನ ಅಂತರಗ್ರಹ ಪ್ರಯಾಣ ಮುಗಿಸಿದ ಅನಂತರ ಭೂಮಿಯ ವಾತಾವರಣವನ್ನು ಪ್ರವೇಶಿಸಿದಾಗ ಪರಸ್ಪರ ತಿಕ್ಕಾಟದ ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಅಗಾಧ ಪರಿಮಾಣದ ಉಷ್ಣ ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುತ್ತದೆ. ಆಕಸ್ಮಿಕವಾಗಿ ಭೂಮಿಯ ಗುರುತ್ವಾಕರ್ಷಣೆಗೆ ಒಳಪಟ್ಟು ಅದರ ಕಡೆಗೆ ಭಯಂಕರ ವೇಗದಿಂದ ಸೆಳೆಯಲ್ಪಡುವ ಉಲ್ಕೆಗಳನ್ನು ಕಂಡಿದ್ದೇವೆ. ಅವು ಗಾತ್ರದಲ್ಲಿ ಬಲು ದೊಡ್ಡವಿರಬಹುದು. ಅಂಥ ದೈತ್ಯಕಾಯಗಳೆ ಭೂ ವಾತಾವರಣದ ಘರ್ಷಣೆಯ ಫಲವಾಗಿ ಉರಿದು ಬೂದಿಯಾಗುವುವು ಎಂದಮೇಲೆ ಆಗ ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವ ಉಷ್ಣದ ಪರಿಣಾಮವನ್ನು ಊಹಿಸಿಕೊಳ್ಳಬಹುದು. ಅಂತರಿಕ್ಷ ನೌಕೆಗೂ ಇದೇ ಗತಿಯಾಗಬೇಕು. ಅದನ್ನು ತಪ್ಪಿಸಲು ನೌಕೆಯ ಹೊರಭಾಗಕ್ಕೆ ವಿಶಿಷ್ಟವಾದ ಪ್ಲ್ಯಾಸ್ಟಿಕ್ ಹೊದಿಕೆಯನ್ನು ಜೋಡಿಸಿರುತ್ತಾರೆ. ಇದನ್ನು **'ಶಿಲಾಕವಚ'** (ablative shield) ಎನ್ನುವರು. **ಪ್ಲ್ಯಾಸ್ಟಿಕ್**

ಪದಾರ್ಥದಲ್ಲಿ ಸರಪಳಿಯಂತೆ ಪೋಣಿಸಲ್ಪಟ್ಟಿರುವ ಅಸಂಖ್ಯಾತ ಅಣುಮಾಲೆಗಳಿರುವುವು. ವಾತಾವರಣದ ಘರ್ಷಣೆಯಿಂದ ಹುಟ್ಟಿದ ಉಷ್ಣ ಈ ಅಣುಮಾಲೆಗಳನ್ನು ವಿಭಜಿಸಲು ತಕ್ಷಣ ವಿನಿಯೋಗವಾಗಿಬಿಡುವುದರಿಂದ ಅಂತರಿಕ್ಷ ನೌಕೆಯ ತಾಪ ಅಪಾಯದ ಮಟ್ಟ ತಲಪದೆ ಅದು ಸುರಕ್ಷಿತವಾಗಿ ಧರೆಗೆ ಇಳಿಯುವುದು.

ಅಭ್ಯಾಸ

1 ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಫಲಿತಾಂಶಗಳಿಂದ ಫಾರ್ಮಿಕ್ ಆಮ್ಲದ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ—

ಫಾರ್ಮಿಕ್ ಆಮ್ಲದ ದಹನೋಷ್ಣ = —62900 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು

ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ = —96600 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು

ನೀರಿನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ = — 68400 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು

2 ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಮತ್ತು ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ಗಳ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ —191 ಕಿ. ಕ್ಯಾ. ಮತ್ತು — 97·7 ಕಿ. ಕ್ಯಾ. ಆಗಿದ್ದರೆ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಿ:

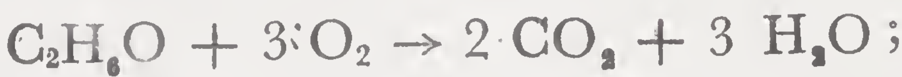


$$CaCl_2 + 2\,Na \rightarrow 2\,NaCl + Ca$$

3 100 ಗ್ರಾಂ ನಿರ್ಜಲ ತಾಮ್ರದ ಸಲ್ಫೇಟನ್ನು ನೀರಿನಲ್ಲಿ ವಿಲೀನ ಮಾಡಿದಾಗ 9900 ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಯಿತು. 100 ಗ್ರಾಂ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ಹರಳುಗಳನ್ನು ನೀರಿನಲ್ಲಿ ವಿಲೀನ ಮಾಡಿದಾಗ 1100 ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟಿತು. ಹಾಗಾದರೆ ತಾಮ್ರದ ಸಲ್ಫೇಟ್‌ನ ಸಂಯೋಜಿತ ಜಲೋಷ್ಣವೇನು ?

(Cu = 63·5 ; S = 32 ; O = 16 ; H = 1)

4 ಮುಂದೆ ಕೊಟ್ಟಿರುವ ಫಲಿತಾಂಶಗಳ ಸಹಾಯದಿಂದ ಈಥೈಲ್ ಆಲ್ಕೊಹಾಲ್‌ನ ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣವನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸಿ :



$$C_2H_6O + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O\,; \quad \Delta H = -\,326{\cdot}695 \text{ ಕಿ. ಕ್ಯಾ.}$$



$$C + O_2 \rightarrow CO_2\,; \quad \Delta H = -\,94{\cdot}052 \text{ ಕಿ. ಕ್ಯಾ.}$$



$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O\,; \quad \Delta H = -\,68{\cdot}317 \text{ ಕಿ. ಕ್ಯಾ.}$$

ಉತ್ತರ : 1 –102100 ಕ್ಯಾ. 2 – 4.4 ಕಿ. ಕ್ಯಾ.

3 –18535 ಕ್ಯಾ. 4 –66.36 ಕಿ. ಕ್ಯಾ.

ಅಧ್ಯಾಯ 3

ಉಷ್ಣ ಚಲನಶಾಸ್ತ್ರ-II

3.1 ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಎರಡನೆ ನಿಯಮ

ಶಕ್ತಿಯ ವಿವಿಧ ರೂಪಗಳನ್ನೆಲ್ಲ ಸರಾಗವಾಗಿ ಮತ್ತು ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಉಷ್ಣ ಶಕ್ತಿಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸಬಹುದಾದರೂ ಉಷ್ಣಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಮಾತ್ರ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಮಾರ್ಪಡಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ ಎಂಬ ಭಾವನೆ ಈ ನಿಯಮಕ್ಕೆ ಆಧಾರ. ಅದರ ವಿವಿಧ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಗಳು ಹೀಗಿವೆ :

1 ಮಂಡಲದ ಇತರ ಕಡೆಗಳಲ್ಲಿ ಬೇರೆ ಬದಲಾವಣೆಗಳನ್ನು ಉಂಟುಮಾಡದೆ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಪರಿವರ್ತಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ.

2 ಹೊರಗಿನ ಏಜೆನ್ಸಿಯೊಂದರ ಕೈವಾಡವಿಲ್ಲದೆ ಒಂದು ಸ್ವಯಂಕಾರಕ ಯಂತ್ರ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಕೆಳತಾಪದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಕಾಯದಿಂದ ಉನ್ನತ ತಾಪದಲ್ಲಿರುವ ಇನ್ನೊಂದು ಕಾಯಕ್ಕೆ ವರ್ಗಾಯಿಸಲಾರದು.

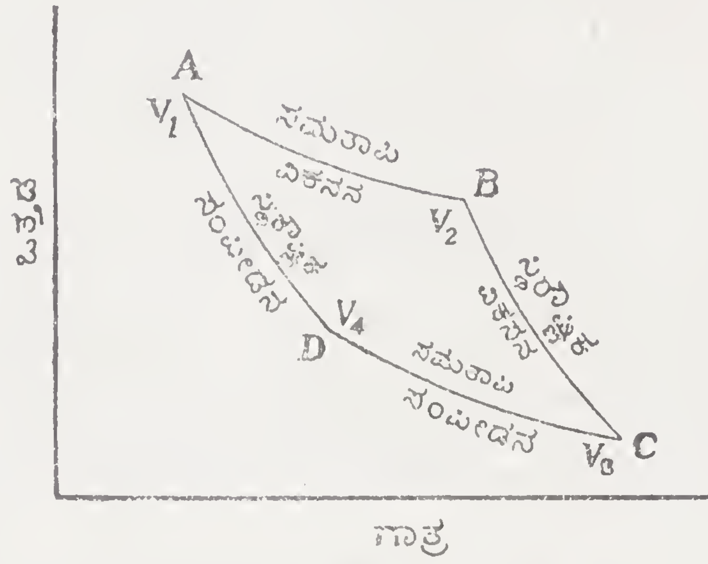
3.2 ಕಾರ್ನೊ ಚಕ್ರ

ನಾವು ಉಷ್ಣಶಕ್ತಿಯಿಂದ ಪಡೆಯಬಹುದಾದ ಪರಮಾವಧಿ ಕೆಲಸವನ್ನು ಲೆಕ್ಕ ಹಾಕಲು ಈ ತಾತ್ತ್ವಿಕ ವಿಧಾನ ಸಹಾಯಕ. ಈ ಚಕ್ರೀಯ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆ ನಾಲ್ಕು ಹಂತಗಳನ್ನು ಒಳಗೊಂಡಿದೆ. ಪ್ರಯೋಗ ಪದಾರ್ಥ ಒಂದು ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ. ಕ್ರಿಯಾಸರಣಿಯ ಅಂತ್ಯದಲ್ಲಿ ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ ತನ್ನ ಪೂರ್ವ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಇರುವುದು.

ಪ್ರಥಮ ಪರಿಕರ್ಮ—ಸಮತಾಪಿ ವಿಕಸನ

ಭಾರರಹಿತ ಅಘರ್ಷಕ ಕೊಂತದಿಂದ ಸಜ್ಜಾದ ಒಂದು ಕೊಳವೆಯಲ್ಲಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ ಬಂಧಿತವಾಗಿರಲಿ. ಅದರ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ಗಾತ್ರ ಕ್ರಮವಾಗಿ T_2, P_1 ಮತ್ತು V_1 ಎನ್ನೋಣ. ಕೊಳವೆ $T_2°$ ತಾಪದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಸ್ಥಿರೋಷ್ಣ ಕೋಶಕ್ಕೆ (ಇದನ್ನು ಆಕರ ಎನ್ನುವುದುಂಟು) ಸಂಗತವಾಗಿರುವುದು. ಅದರಿಂದ ಅನಿಲ Q_2 ಪರಿಮಾಣದ ಉಷ್ಣ **ಹೀರಿಕೊಂಡು** AB ಮಾರ್ಗವಾಗಿ (ಚಿತ್ರ 3·1) ಪರಾವರ್ತ ಸಮತಾಪಿ ವಿಕಸನ ಹೊಂದಿ V_2 ಗಾತ್ರ ಪಡೆಯಲಿ. ಈ ಹಂತದಲ್ಲಿ **ಅನಿಲ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ** w_1 ಆದರೆ

$$w_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_2 \qquad \cdots\cdots(1)$$



ಚಿತ್ರ 3.1 : ಕಾರ್ನೋ ಚಕ್ರ

ದ್ವಿತೀಯ ಪರಿಕರ್ಮ—ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ವಿಕಸನ

B ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಅನಿಲದ ತಾಪ T_2, ಒತ್ತಡ P_2 ಮತ್ತು ಗಾತ್ರ V_2. ಈಗ ಅನಿಲವನ್ನು ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಪ್ರತ್ಯೇಕಿಸಿ BCಯನ್ನು ಅನುಸರಿಸಿ ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕವಾಗಿ ವಿಕಸಿಸಲು ಬಿಡಲಾಗುವುದು. ಆಗ ಅದರ ಗಾತ್ರ V_3 ಆಗುವುದು. ತತ್ಫಲವಾಗಿ ಅನಿಲದ ತಾಪ T_1°ಗೆ ಇಳಿಯುವುದು. ಇಲ್ಲಿ $q = 0$; ಏಕೆಂದರೆ ಅನಿಲಕ್ಕೆ ಉಷ್ಣಕೋಶದ ಸಂಪರ್ಕ ತಪ್ಪಿಹೋಗಿದೆ. ಈ ಹಂತದಲ್ಲಿ **ಅನಿಲ ತಾನು ಮಾಡುವ ಕೆಲಸಕ್ಕಾಗಿ** (w_2) ತನ್ನ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಒಂದಂಶವನ್ನೆ ಬಳಸಿಕೊಂಡಿದೆ.

$$\therefore w_2 = C_V (T_2 - T_1)$$

ತೃತೀಯ ಪರಿಕರ್ಮ—ಸಮತಾಪಿ ಸಂಪೀಡನ

ಈಗ ಅನಿಲವುಳ್ಳ ಕೊಳವೆಯನ್ನು T_1 ತಾಪದಲ್ಲಿರುವ ಇನ್ನೊಂದು ಸ್ಥಿರೋಷ್ಣ ಕೋಶದ (ಇದನ್ನು 'ತೊಟ್ಟಿ' ಎನ್ನುವರು) ಸಂಪರ್ಕದಲ್ಲಿ ಇಡಲಾಗುವುದು. C ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರ V_3 ಮತ್ತು ಒತ್ತಡ P_3. ಅನಂತರ ಅನಿಲವನ್ನು CD ಮಾರ್ಗವಾಗಿ ಪರಾವರ್ತ ಸಮತಾಪಿ ಸಂಪೀಡನಕ್ಕೆ ಗುರಿಪಡಿಸಿ ಅದರ ಗಾತ್ರವನ್ನು V_4ಗೆ ಇಳಿಸಲಾಗುವುದು. ಸಂಪೀಡನ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಅನಿಲ Q_1 ಪರಿಮಾಣದ ಉಷ್ಣವನ್ನು ತೊಟ್ಟಿಗೆ **ರವಾನಿಸುವುದು.** ಈಗ ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರ V_4 ಮತ್ತು ತಾಪ T_1. ಈ ಹಂತದಲ್ಲಿ ಅನಿಲದ **ಮೇಲೆ ಪ್ರಯೋಗವಾದ ಕೆಲಸ** (w_3)

$$w_3 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_1$$

ಚತುರ್ಥ ಪರಿಕರ್ಮ—ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಸಂಪೀಡನ

ಕೊನೆಯದಾಗಿ ಅನಿಲಕ್ಕೆ ತೊಟ್ಟಿಯ ಸಂಪರ್ಕ ತಪ್ಪಿಸಿ, ಅದನ್ನು ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಸಂಪೀಡನಕ್ಕೆ ಒಳಪಡಿಸಿ DA ಮಾರ್ಗವಾಗಿ ಅದರ ಪೂರ್ವಸ್ಥಿತಿಗೆ ತರಲಾಗುವುದು. ಈಗ ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರ V_4 ಮತ್ತು ತಾಪ T_2. ಈ ಹಂತದಲ್ಲಿ **ಅನಿಲದ ಮೇಲೆ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ** (w_4) ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಏರಿಕೆಗೆ ಸಮ.

$$w_4 = C_v \ (T_2 - T_1)$$

∴ ಕ್ರಿಯಾಚಕ್ರದಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಮಾಡಿದ **ನಿವ್ವಳ ಕೆಲಸ** (W)

= ಅನಿಲ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ — ಅನಿಲದ ಮೇಲೆ ಪ್ರಯೋಗವಾದ ಕೆಲಸ

$$= w_1 + w_2 - w_3 - w_4$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ (T_2 - T_1) - RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} - C_v \ (T_2 - T_1)$$

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

ಕ್ರಿಯಾಚಕ್ರದಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಹೀರಿದ **ನಿವ್ವಳ ಉಷ್ಣ**

= T_2 ತಾಪದಲ್ಲಿ ಅನಿಲ ಹೀರಿದ ಉಷ್ಣ — T_1 ತಾಪದಲ್ಲಿ ಅದು ವಿಸರ್ಜಿಸಿದ ಉಷ್ಣ

$$= Q_2 - Q_1$$

ಯಾವುದೆ ಚಕ್ರೀಯ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಹೀರಿದ ಉಷ್ಣ = ಅದು ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ. ಆದ್ದರಿಂದ

$$W = Q_2 - Q_1 \quad \cdots\cdots (2)$$

ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳಿಗೆ ಅನ್ವಯಿಸುವ ಸಮೀಕರಣಗಳ ಪ್ರಕಾರ

ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ವಿಕಸನಕ್ಕೆ .... $\dfrac{T_2}{T_1} = \left(\dfrac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ ಸಂಪೀಡನಕ್ಕೆ .... $\dfrac{T_1}{T_2} = \left(\dfrac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1}$

ಇವೆರಡು ಉಕ್ತಿಗಳ ಸಮನ್ವಯದಿಂದ

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

ಅಥವಾ $$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}$$

ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (1) ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$W = Q_2 - Q_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - R\ T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1) \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

ಇದನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (1) ರಿಂದ ಭಾಗಿಸಿದರೆ

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (4)$$

ಅಂದರೆ

$$\frac{\text{ಲಭ್ಯವಾದ ಕೆಲಸ}}{\text{ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ಉಷ್ಣ}} = \frac{\text{ತಾಪ ವ್ಯತ್ಯಾಸ}}{\text{ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ತಾಪ}}$$

W/Q_2 ಅನುಪಾತ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ಉಷ್ಣದ ಪರಮಾವಧಿ ಎಷ್ಟಂಶ ಕೆಲಸಕ್ಕಾಗಿ ವಿನಿಯೋಗವಾಗಿದೆ ಎಂಬುದರ ಸೂಚಕ. ಇದನ್ನು **ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ದಕ್ಷತೆ** (thermodynamic efficiency) ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಿದ್ದಾರೆ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ **ಕಾರ್ನೋ ಚಕ್ರದ ನೆರವಿನಿಂದ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ತೊಡಗಿಸಬಹುದಾದ ಉಷ್ಣದ ಪರಮಾವಧಿ ಭಿನ್ನಾಂಶ ಎರಡು ಉಷ್ಣಕೋಶಗಳ (ಆಕರ ಮತ್ತು ತೊಟ್ಟಿ) ತಾಪಾಂತರಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುದೆ ವಿನಾ ಕಾರ್ಯನಿರತ ಪದಾರ್ಥದ ಸ್ವಭಾವವನ್ನಾಗಲಿ ಅಥವಾ ಬೇರೆ ಯಾವುದನ್ನಾಗಲಿ ಅವಲಂಬಿಸಿಲ್ಲ ಎಂದು ತೀರ್ಮಾನಿಸಲಾಗಿದೆ.** ಈ ಹೇಳಿಕೆಯ ಸಮರ್ಥನೆ ಸುಲಭ. ಇದೇ ತಾಪಮಿತಿಯಲ್ಲಿ ($T_2 \rightarrow T_1$) ಕಾರ್ಯನಿರ್ವಹಿಸುವ ಒಂದು ಎಂಜಿನ್‌ನ ದಕ್ಷತೆ ಕಾರ್ನೋ ಎಂಜಿನ್‌ನ ದಕ್ಷತೆಗಿಂತ ಹೆಚ್ಚು ಎಂದು ತಾತ್ಕಾಲಿಕವಾಗಿ ಭಾವಿಸೋಣ. ಈಗ ಎರಡು ಎಂಜಿನ್‌ಗಳನ್ನೂ ಲಗತ್ತಿಸಿ ಒಂದು ಹೊಸ ಎಂಜಿನ್ ರೂಪಿಸಬಹುದು. ಹೊಸ ಎಂಜಿನ್ ನೇರವಾಗಿಯೂ ಮತ್ತು ಕಾರ್ನೋ ಎಂಜಿನ್ ಪರಾವರ್ತವಾಗಿಯೂ ಓಡುವಂತೆ ಮಾಡಲು ಸಾಧ್ಯ. ಕಾರ್ಯನಿರತ ಪದಾರ್ಥಗಳ ಸೂಕ್ತ ಹೊಂದಾಣಿಕೆಯಿಂದ ಹೊಸ ಎಂಜಿನ್ ತೊಟ್ಟಿಗೆ ವಿಸರ್ಜಿಸುವ

ಉಷ್ಣವನ್ನು ತಕ್ಷಣವೆ ಕಾರ್ನೊ ಎಂಜಿನ್ ತನ್ನ ಪರಾವರ್ತ ಪರಿಕರ್ಮ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಉಪಯೋಗಿಸಿಕೊಳ್ಳುವಂತೆ ಏರ್ಪಡಿಸಿದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ಅಂಥ ಎಂಜಿನ್ ಸಂಯೋಗದಿಂದ ಬೇರೆ ಯಾವ ವ್ಯತ್ಯಾಸವನ್ನೂ ಉಂಟುಮಾಡದೆ ಉಷ್ಣವನ್ನು ನಿರಂತರವಾಗಿ ಕೆಲಸದಲ್ಲಿ ತೊಡಗಿಸಬಹುದು. ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಎರಡನೆ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಇದು ಸಾಧ್ಯ ವಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ

ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ತಾಪಮಿತಿಯಲ್ಲಿ ಎಲ್ಲ ಪರಾವರ್ತ ಎಂಜಿನ್‌ಗಳ ಕಾರ್ಯ ದಕ್ಷತೆ ಕಾರ್ನೊ ಎಂಜಿನ್‌ನಷ್ಟೆ.

ವಿ.ಸೂ. :

ಸಮೀಕರಣ (4) ರ ಪ್ರಕಾರ

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$T_1 = 0$ ಆದಾಗ $\dfrac{W}{Q_2} = 1$

ಅಂದರೆ ಒಂದು ಪರಾವರ್ತ ಎಂಜಿನ್‌ನ ತೊಟ್ಟಿಯ ತಾಪ ನಿರಪೇಕ್ಷ ಶೂನ್ಯವಾಗಿದ್ದರೆ ಅದರ ದಕ್ಷತೆ ಏಕಕ ಅಥವಾ ಒಂದು ಪರಾವರ್ತ ಎಂಜಿನ್‌ನ ತೊಟ್ಟಿಯ ತಾಪ ಯಾವ ಕನಿಷ್ಠ ಮಟ್ಟದಲ್ಲಿದ್ದರೆ ಅದರ ದಕ್ಷತೆ ಏಕಕವಾಗಿರುವುದೊ ಅದೇ ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ತಾಪ ಮಾನದ ಶೂನ್ಯವೂ ಸಹ ಎಂಬುದು ತೀರ್ಮಾನ. ಆದ್ದರಿಂದ ನಿರಪೇಕ್ಷ ಶೂನ್ಯ ಮತ್ತು ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ತಾಪಮಾನದ ಶೂನ್ಯ ಎರಡೂ ಒಂದೇ. ಎರಡು ತಾಪಮಾನಗಳೂ ತಾಪಮಾಪಕದಲ್ಲಿ ಬಳಸಲಾಗಿರುವ ಪದಾರ್ಥದ ಸ್ವಭಾವವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿಲ್ಲ. ಹೀಗೆ ಒಂದು ಪರಾವರ್ತ ಎಂಜಿನ್‌ನ ದಕ್ಷತೆಯನ್ನೆ ಒಂದು ನೂತನ ತಾಪಮಾನದ ಆಧಾರ ವಾಗಿ ಬಳಸಬಹುದೆಂದು ಮೊತ್ತಮೊದಲು (1848) ಸಲಹೆ ಮಾಡಿದವನು (ವಿಲಿಯಂ ಥಾಂಸನ್) ಲಾರ್ಡ್ ಕೆಲ್ವಿನ್. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದಕ್ಕೆ **ಕೆಲ್ವಿನ್ ತಾಪಮಾನ** ಎಂದೆ ಹೆಸರಾಗಿದೆ. ಈ ಮಾನದಲ್ಲಿ ತಾಪವನ್ನು ಇಂತಿಷ್ಟು °ಕೆ. (ಡಿಗ್ರಿ ಕೆಲ್ವಿನ್) ಎಂದು ಸೂಚಿಸುವುದು ವಾಡಿಕೆ.

3-3 ಜಡೋಷ್ಣ

ಸಮೀಕರಣ (4) ಅನ್ನು ಸೂಕ್ತವಾಗಿ ಅಳವಡಿಸಿಕೊಂಡರೆ

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

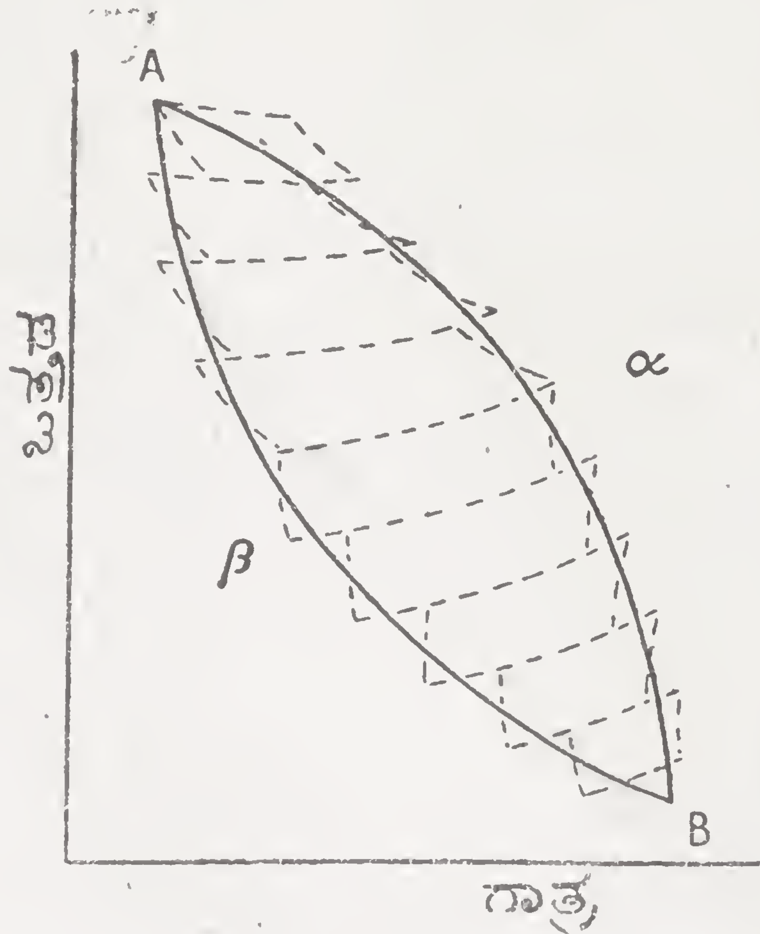
ಅಥವಾ $$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{-Q_1}{T_1} = 0$$

ಅಂದರೆ

$$\frac{T_2 \text{ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ಉಷ್ಣ}}{T_2} + \frac{T_1 \text{ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ಉಷ್ಣ}}{T_1} = 0 \quad \cdots\cdots (5)$$

ಯಾವುದೆ ಪರಾವರ್ತ ಚಕ್ರ ಅಸಂಖ್ಯಾತ ಕಾರ್ನೊ ಚಕ್ರಗಳನ್ನು ಒಳಗೊಂಡಿದೆ ಎಂದು ತೋರಿಸಬಹುದಾದ್ದರಿಂದ (ಚಿತ್ರ 3.2) ಮೇಲಿನ ಸಮೀಕರಣ ಎಲ್ಲ ಪರಾವರ್ತ ಚಕ್ರಗಳಿಗೂ ಅನ್ವಯಿಸುವುದು. ಮಂಡಲದ ಜಡೋಷ್ಣವೆಂಬ ಒಂದು ನೂತನ ಸ್ಥಿತಿ ಧರ್ಮವನ್ನು S ಎಂದಿಟ್ಟುಕೊಂಡರೆ ಚಕ್ರದಲ್ಲುಂಟಾದ ಜಡೋಷ್ಣ ಬದಲಾವಣೆ



ಚಿತ್ರ 3.2

$$\triangle S = \frac{\text{ಪರಾವರ್ತವಾಗಿ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ಉಷ್ಣದ ಪರಿಮಾಣ}}{\text{ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ತಾಪ}} \quad \cdots\cdots (6)$$

ಅತ್ಯಲ್ಪ ಬದಲಾವಣೆಗಳಿಗೆ ಅನ್ವಯಿಸಿದಂತೆ ಗಣಿತ ರೀತ್ಯಾ

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}}}{T}$$

$$\therefore \triangle S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}}}{T} \quad \cdots\cdots (7)$$

ಸಮೀಕರಣ (5) ರ ಪ್ರಕಾರ

ಪರಾವರ್ತ ಚಕ್ರದಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಎಲ್ಲ $\triangle S$ ಪದಗಳ ಮೊತ್ತ ಸೊನ್ನೆ ಎಂದು ಗೊತ್ತಾಗುವುದು.

ಇದನ್ನೆ ಬೇರೊಂದು ರೀತಿಯಲ್ಲಿ ಹೇಳುವುದಾದರೆ

ಮಂಡಲ A ಸ್ಥಿತಿಯಿಂದ ಒಂದು ಪರಾವರ್ತ ಪಥವನ್ನು ಅನುಸರಿಸಿ B ಸ್ಥಿತಿ ತಲಪಿ ಅನಂತರ ಬೇರೊಂದು ಪರಾವರ್ತ ಪಥದ ಮೂಲಕ ಪುನಃ A ಸ್ಥಿತಿಗೆ ಬಂದರೆ ಮೊದಲನೆ ಪಥದ $\triangle S$ ಎರಡನೆ ಪಥದ $\triangle S$ಗೆ ಸಮ. ಅಂದರೆ $\triangle S$ ಮಂಡಲದ ಆದ್ಯಂತ ಸ್ಥಿತಿಗಳಿಗೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುದೆ ವಿನಾ ಅದು ಅನುಸರಿಸಿದ ಪಥವನ್ನಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಜಡೋಷ್ಣ ನಿಸ್ಸಂಶಯವಾಗಿ ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿಧರ್ಮ. ಒಂದು ಮಂಡಲದ ಜಡೋಷ್ಣ ಬದಲಾವಣೆ ಆ ಪರಾವರ್ತ ಸ್ಥಿತ್ಯಂತರ ಒಳಗೊಂಡಿರುವ ಎಲ್ಲ ಹಂತಗಳ $\frac{q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}}}{T}$ ಪದಗಳ ಮೊತ್ತ. ಜಡೋಷ್ಣದ ಈ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಗೂ ಉಷ್ಣ ಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಎರಡನೆ ನಿಯಮಕ್ಕೂ ಸಂಬಂಧವಿಲ್ಲ. ಆದರೆ ನಿಯಮದಿಂದ ಜಡೋಷ್ಣ ಒಂದು ಸ್ಥಿತಿಧರ್ಮವೆಂದು ಗೊತ್ತಾಗುವುದು. ಇದು ಗಮನಾರ್ಹ.

ಜಡೋಷ್ಣದ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಯಲ್ಲಿರುವ 'ಪರಾವರ್ತ ಉಷ್ಣಾವಶೋಷಣ' ಎಂಬ ಪದಗುಚ್ಛದ ವಿವರಣೆ ಅಗತ್ಯ. ಒಂದು ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು 25° ಸೆಂ ನಲ್ಲಿ ಪಾದರಸ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೀನ್‌ಗಳು ಗ್ರಾಂ ಪರಮಾಣು ತೂಕ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಸಂಯೋಗಗೊಂಡು ಕ್ಯಾಲೊಮೆಲ್ (ಮರ್ಕ್ಯೂರಸ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್) ಉತ್ಪತ್ತಿ ಮಾಡುವುವು ಎಂದು ಭಾವಿಸಿ. ಆಗ ಲೆಕ್ಕಾಚಾರದ ಪ್ರಕಾರ ಮಂಡಲ 31300 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಉಷ್ಣವನ್ನು ವಿಸರ್ಜಿಸುವುದು. ಅಂದರೆ — 31300 ಕ್ಯಾ. ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೀರಿದಂತೆ. ಇದರಿಂದ ಉಂಟಾದ ಜಡೋಷ್ಣ ಬದಲಾವಣೆ $\triangle S = \frac{-31300}{298}$ ಕ್ಯಾ. ಡಿಗ್ರಿ$^{-1}$

ಮೋಲ್$^{-1}$ ಅಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ ಮೇಲೆ ಹೇಳಿದ ಕ್ರಿಯೆ ಪರಾವರ್ತವಾಗಿ ಜರುಗಿಲ್ಲ. ಅದೇ ಒಂದು ಕ್ಯಾಲೊಮೆಲ್ ಇಲೆಕ್ಟ್ರೋಡ್ ಮತ್ತು ಒಂದು ಕ್ಲೋರೀನ್ ಇಲೆಕ್ಟ್ರೋಡ್‌ಗಳ ಸಂಯೋಜನೆಯಿಂದಾದ ಗ್ಯಾಲ್ವನಿಕ ಕೋಶದಲ್ಲಿ ಈ ಕ್ರಿಯೆ ಪರಾವರ್ತವಾಗಿ ನಡೆಯುತ್ತಿರುವುದು. ಇಲ್ಲಿ ವಿಸರ್ಜಿತವಾಗುವ ಉಷ್ಣ 6160 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು. ಆದ್ದರಿಂದ ಪ್ರಸಕ್ತ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದಾಗ ಮಂಡಲದ ಜಡೋಷ್ಣದಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಏರಿಕೆ $= \dfrac{-6160}{298}$ $= -20{\cdot}67$ ಕ್ಯಾ. ಡಿಗ್ರಿ$^{-1}$. ಮೋಲ್$^{-1}$.

ಈಗ ಇನ್ನೊಂದು ಉದಾಹರಣೆಯನ್ನು ಪರಿಶೀಲಿಸೋಣ. ಜೂಲ್‌ನ ಪ್ರಯೋಗದಂತೆ ಒಂದು ಅನಿಲ ನಿರ್ವಾತ ಪ್ರದೇಶದೊಳಕ್ಕೆ ವಿಕಸಿಸಿದಾಗ ಅದು ಉಷ್ಣವನ್ನು ಹೀರದು ಅಥವಾ ವಿಸರ್ಜಿಸದು. ಅಂದರೆ $q=0$. ಆದರೆ ಜಡೋಷ್ಣದ ಏರಿಕೆಯೂ ಸೊನ್ನೆ ಎನ್ನುವುದು ಸರಿಯಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ ಅನಿಲ ಪರಾವರ್ತವಾಗಿ ವಿಕಸಿಸಿಲ್ಲ. ಅದೇ ಅನಿಲ ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಪರಾವರ್ತವಾಗಿ V_1 ಗಾತ್ರದಿಂದ V_2 ಗಾತ್ರಕ್ಕೆ ವಿಕಸಿಸಿದರೆ ಅದು ಹೀರಿದ ಉಷ್ಣ $=$ ಅದು ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ $= \mathrm{R}T\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

$$\therefore \text{ ಜಡೋಷ್ಣದ ಏರಿಕೆ } = \frac{q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}}}{T} = \frac{\mathrm{R}T\ln\dfrac{V_2}{V_1}}{T}$$

$$\text{ಅಂದರೆ}\quad \triangle S = \mathrm{R}\ln\frac{V_2}{V_1}$$

ಹೀಗೆ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದಿಂದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ ಭಾವನೆ ಹುಟ್ಟಿತು. ಎರಡನೆ ನಿಯಮದಿಂದ ಜಡೋಷ್ಣ ಭಾವನೆಯ ಪರಿಚಯವಾಯಿತು. ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮ ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವ ಸಾಧ್ಯತೆ ಇದೆಯೆ ಅಥವಾ ಇಲ್ಲವೆ ಎಂದು ತಿಳಿಸುವುದು. ಆದರೆ ಎರಡನೆ ನಿಯಮ ಆ ಕ್ರಿಯೆ ಯಾವ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವುದು ಎಂಬುದನ್ನು ಸೂಚಿಸುತ್ತದೆ.

3.4 ಜಡೋಷ್ಣ ಮಂಡಲದ ಅವ್ಯವಸ್ಥೆಯ ಕುರುಹು

ನೈಸರ್ಗಿಕ ಬಲಗಳ ಪ್ರಭಾವದಿಂದ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಮಂಡಲದ ವ್ಯವಸ್ಥೆಯೂ ಹದಗೆಡಲು ಹವಣಿಸುತ್ತಿರುವುದು. ಇದು ನಮ್ಮ ಅನುಭವ. ಉಹಾಹರಣೆಗೆ ಒಂದು ಮನೆ ಕಟ್ಟಲು ಇಟ್ಟಿಗೆಗಳನ್ನು ಅಂದವಾಗಿ ಮತ್ತು ಅಡಕವಾಗಿ ಜೋಡಿಸುತ್ತಾರೆ. ಆ ಮನೆಯನ್ನು ಹಾಗೆಯೆ ಬಿಟ್ಟರೆ ಅದು ಕಾಲಕ್ರಮದಲ್ಲಿ ಶಿಥಿಲಗೊಂಡು ಮುರಿದುಬೀಳುವುದಿಲ್ಲವೆ ? ಉಪ್ಪು ಹರಳುರೂಪಿಯಾದ ಘನ. ಅದರ ಜಾಲಕದಲ್ಲಿ Na^+ ಮತ್ತು Cl^- ಅಯಾನ್‌ಗಳು ವ್ಯವಸ್ಥಿತ ಕ್ರಮದಲ್ಲಿ ಜೋಡಣೆಯಾಗಿವೆ. ಉಪ್ಪನ್ನು ನೀರಿಗೆ ಹಾಕಿದ

ಕ್ಷಣವೆ ಈ ಜೋಡಣೆ ಹಾಳಾಗಿ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ನೀರಿನಲ್ಲಿ ಹಂಚಿಹೋಗುವುವು. ಅಂದರೆ ಆ ಪದಾರ್ಥದ ವ್ಯವಸ್ಥೆಗೆ ಭಂಗ ಬಂದಂತೆ. ಅಯೊಡೀನ್, ಕರ್ಪೂರ ಮೊದಲಾದ ಘನಗಳು ನೇರವಾಗಿ ಆವಿಯಾಗುವುದೂ ಈ ಸ್ವಾಭಾವಿಕ ಪ್ರವೃತ್ತಿಯ ಕುರುಹು. ಏಕೆಂದರೆ ಆವಿರೂಪದಲ್ಲಿ ಈ ಪದಾರ್ಥಗಳ ಕಣಗಳು ಯಾದೃಚ್ಛಿಕವಾಗಿ ಓಡಾಡುತ್ತಿರಬಹುದು. ಹಾಗೆಯೆ ಶಾಲೆಯ ತರಗತಿಗಳಲ್ಲಿ ಶಿಸ್ತಿನಿಂದ ಕುಳಿತು ಪಾಠ ಕೇಳುತ್ತಿರುವ ಮಕ್ಕಳು ಗಂಟೆ ಬಾರಿಸಿದಾಕ್ಷಣ ಚಲ್ಲಾಪಿಲ್ಲಿಯಾಗಿ ಹೊರಗೆ ಓಡುವುದನ್ನು ನೀವು ಕಂಡಿದ್ದೀರಿ. ಇವೆಲ್ಲ ನೈಸರ್ಗಿಕ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳು. ಇವು ಜರುಗಿದಾಗ ಅವ್ಯವಸ್ಥೆ ಹೆಚ್ಚುವುದು. ಎರಡನೆ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ನೈಸರ್ಗಿಕ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳು ಜರುಗಿದಾಗ ಜಡೋಷ್ಣ ಹೆಚ್ಚುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಒಂದು ಮಂಡಲದ ಜಡೋಷ್ಣ ಹೆಚ್ಚಿದರೆ ಅದರ ಅವ್ಯವಸ್ಥೆ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಎನ್ನುವುದು ತರ್ಕಬದ್ಧವಾಗಿದೆ.

ಆದರೆ ನೈಸರ್ಗಿಕ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳು ಅವ್ಯವಸ್ಥೆಯ ದಿಸೆಯಲ್ಲಿ ಸಾಗುವುದೇಕೆ ಎಂಬ ಪ್ರಶ್ನೆಗೆ ನಮ್ಮಲ್ಲಿ ಉತ್ತರವಿಲ್ಲ. ಮೇಲೆ ಹೇಳಿದಂತೆ ಜಡೋಷ್ಣ ಹೆಚ್ಚಿದಾಗ ಮಂಡಲದ ಅವ್ಯವಸ್ಥೆ ಹೆಚ್ಚುವುದಷ್ಟೆ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಅದರ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುವ ಸಾಧ್ಯತೆ ಕಡಮೆಯಾಗುತ್ತಾ ಹೋಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಜಡೋಷ್ಣವನ್ನು **ಉಪಯುಕ್ತ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಬಾರದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಭಾಗ** ಎಂದೂ ಪರಿಗಣಿಸುವುದು ವಾಡಿಕೆ. ಈ ಹಿನ್ನೆಲೆಯಲ್ಲಿ ಪಾದರಸ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೀನ್‌ಗಳ ಸಂಯೋಗದಿಂದ ಕ್ಯಾಲೊಮೆಲ್ ರೂಪುಗೊಳ್ಳುವ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ವಿವೇಚಿಸೋಣ. ಈ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದಾಗ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವ 31,300 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳ ಪೈಕಿ ಕೇವಲ 6160 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು ಅಲಭ್ಯ. ನಾವು ಹೂಡಿದ ಯಂತ್ರ ಎಷ್ಟೆ ಪರಿಪೂರ್ಣವೆಂದರೂ ಸದರಿ ಕ್ರಿಯೆಯ ನೆರವಿನಿಂದ 25,140 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಿಂತ ಹೆಚ್ಚು ಕೆಲಸ ತೆಗೆಯಲಾಗದು.

ನೈಸರ್ಗಿಯ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳು ಅಪ್ರಚೋದಿತ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆಗಳು. ಇವು ಜರುಗಿದಾಗ ಮಂಡಲದ ಜಡೋಷ್ಣ ಏರುವುದರಿಂದ ವಿಶ್ವ ಪರಮಾವಧಿ ಜಡೋಷ್ಣ ಸ್ಥಿತಿಯೆಡೆಗೆ ನಿಧಾನವಾಗಿ ಸಾಗುತ್ತಿದೆ. ಅಂದು ಉಪಯುಕ್ತ ಕೆಲಸ ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ. ಅಂದರೆ ಜನ-ಜೀವನ ಸ್ತಬ್ಧವಾಗುವುದು. ಇಂಥ ಔಷ್ಣಿಕ ಮರಣ ಅನಿವಾರ್ಯ ಮತ್ತು ಅಪರಿಹಾರ್ಯ! ಹೀಗೆಂದು ಕಳೆದ ಶತಮಾನದಲ್ಲಿಯೆ ಕ್ಲಾಸಿಯಸ್ ಭವಿಷ್ಯ ನುಡಿದಿದ್ದಾನೆ.

3.5 ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ

ಇದರಲ್ಲಿ ಗಿಬ್ಸ್ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ ಮತ್ತು ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್‌ನ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ ಎಂದು ಎರಡು ವಿಧ. ಇವನ್ನು ಕ್ರಮವಾಗಿ F ಮತ್ತು A ಸಂಕೇತಗಳಿಂದ ಸೂಚಿಸುವುದು ರೂಢಿ. ಇವೆರಡೂ ಸ್ಥಿತಿಧರ್ಮಗಳು. ಸಾಮಾನ್ಯ ವಿವರಣೆಯಲ್ಲಿ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ (free energy) ಎಂದರೆ ಗಿಬ್ಸ್ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ ಎಂದೇ ತಾತ್ಪರ್ಯ. ಜಡೋಷ್ಣದ ವ್ಯಾಖ್ಯೆಯ ಪ್ರಕಾರ

$$\triangle S = \frac{q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}}}{T}$$

$$\therefore \quad T\triangle S = q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}}$$

ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ

$$\triangle E = q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}} - w_{\text{ಪರಮಾವಧಿ}}$$

$$\therefore \quad \triangle E - T\cdot\triangle S = - w_{\text{ಪರಮಾವಧಿ}}$$

$$= \triangle A$$

$$\therefore \quad \triangle A = \triangle E - T\cdot\triangle S \text{ (ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ)}$$

ಅಥವಾ $$A = E - T\cdot S \quad \cdots\cdots (8)$$

(ಇಲ್ಲಿ $w_{\text{ಪರಮಾವಧಿ}} = - \triangle A$ ಎಂದು ಆದೇಶಿಸಿಕೊಳ್ಳಲಾಗಿದೆ)

ಇದರಿಂದ **ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಮಂಡಲದ ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ ಮುಕ್ತಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಇಳಿತ ಮಂಡಲ ಮಾಡುವ ಪರಮಾವಧಿ ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಸಮ** ಎಂಬ ವಾಖ್ಯೆ ದೊರೆಯುವುದು.

ಒಂದು ಪರಾವರ್ತ ಬದಲಾವಣೆಯಲ್ಲಿ ಮಂಡಲದ ವಿಕಸನ ಅಥವಾ ಸಂಕೋಚನದ ಫಲವಾಗಿ ಒತ್ತಡ × ಗಾತ್ರ ಕೆಲಸ ನಡೆಯುವುದಷ್ಟೆ. ಏಕ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಬೇರೆ ವಿಧವಾದ ಕೆಲಸವೂ ನಡೆಯಬಹುದು. ಇದನ್ನು **ನಿವ್ವಳ ಕೆಲಸ** ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಿ w_1 ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸೋಣ. ಮಂಡಲದ ತಾಪ T ಮತ್ತು ಒತ್ತಡ P ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದು ಅದು $\triangle V$ ಗಾತ್ರದಷ್ಟು ವಿಕಸಿಸಿದರೆ

$$\triangle E = \left(q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}} \right) - w_{\text{ಪರಮಾವಧಿ}}$$

$$= \left(q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}} \right)_P - (P\triangle V + w_1)$$

$$= \left(q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}} \right)_P - P\cdot\triangle V - w_1$$

$$\triangle E + P\cdot\triangle V = \left(q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}} \right)_P - w_1$$

$$\therefore \quad \triangle H = \left(q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}} \right)_P - w_1$$

ಜಡೋಷ್ಣದ ವಾಖ್ಯೆಯ ಪ್ರಕಾರ

$$\left(q_{\text{ಪರಾವರ್ತ}} \right)_P = T \cdot \triangle S$$

$$\therefore \ \triangle H = T \cdot \triangle S - w_1$$

$-w_1 = \triangle F$ ಎನ್ನುವುದಾದರೆ

$$\triangle F = \triangle H - T \cdot \triangle S \text{ (ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ)}$$

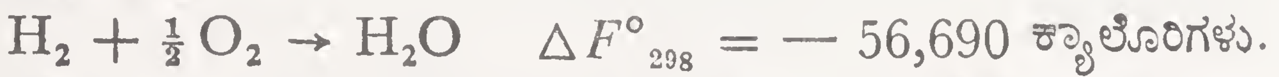
ಅಥವಾ $F = H - T \cdot S$ .... (9)

ಆದ್ದರಿಂದ ಸ್ಥಿರ ತಾಪ ಮತ್ತು ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿರುವ **ಒಂದು ಮಂಡಲ ಮಾಡುವ ನಿವ್ವಳ ಕೆಲಸ ಅದರ ಗಿಬ್ಸ್ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಇಳಿತಕ್ಕೆ ಸಮ** (ಮಂಡಲ ಮಾಡುವ ಒತ್ತಡ × ಗಾತ್ರ ಕೆಲಸವನ್ನು ಒಟ್ಟು ಕೆಲಸದಲ್ಲಿ ಕಳೆದರೆ ದೊರೆಯುವುದೆ ನಿವ್ವಳ ಕೆಲಸ). ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಹಿಂದೆ ಚರ್ಚಿಸಲ್ಪಟ್ಟ ಕ್ಯಾಲೊಮೆಲ್ ರೂಪಣೆಯ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ಒತ್ತಡ × ಗಾತ್ರ ಕೆಲಸ $= -\frac{1}{2}RT$ $= -298$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು. ಆದರೆ ಮಂಡಲದಿಂದ ಪಡೆಯಬಹುದಾದ ಉಪಯುಕ್ತ ಕೆಲಸ — 25,140 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ನಿವ್ವಳ ಕೆಲಸ = — 24,842 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು.

3.6 ರಾಸಾಯನಿಕ ಒಲವು ಮತ್ತು ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ

ಒಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಲು ಪ್ರೇರಕವಾದ ಬಲ ಅಥವಾ ಒಲವು ಅದರ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿಯ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗಿ ವ್ಯಕ್ತವಾಗುವುದು. ಇದನ್ನು ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳಿಂದ ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. ಇದರ ಬಗ್ಗೆ ವಿವರಗಳು ನಮಗೆ ಅಪ್ರಕೃತ. ಹೀಗೆ ಲೆಕ್ಕಹಾಕಿದ $\triangle F$ ಬೆಲೆ ಋಣವಾಗಿದ್ದರೆ ಸಂಬಂಧಪಟ್ಟ ಕ್ರಿಯೆ ಅಪ್ರಚೋದಿತ ಎಂಬುದು ಇಂಗಿತ.

ಉದಾಹರಣೆ



$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \quad \triangle F^\circ_{298} = -56,690$ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳು.

ಅಂದರೆ ಒಂದು ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು 25° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಅನಿಲಗಳು ಸಂಯೋಗಗೊಂಡು ಒಂದು ಮೋಲ್ ನೀರನ್ನು ಉತ್ಪತ್ತಿಮಾಡಿದಾಗ ಮಂಡಲದ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ 56,690 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಇಳಿಯುವುದು. ಇದು ಅಪ್ರಚೋದಿತ ಕ್ರಿಯೆ. ನಾವು ಇದೇ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಪರಾವರ್ತವಾಗಿ ನಡೆಸಿದ್ದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ಅದರಿಂದ 56,690 ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಿಗೆ ಸಮನಾದ ಕೆಲಸ ತೆಗೆಯಬಹುದಾಗಿತ್ತು.

ಲೆಕ್ಕಾಚಾರದ ಪ್ರಕಾರ $\triangle F$ ಬೆಲೆ ಋಣವಾಗಿದ್ದ ಮಾತ್ರಕ್ಕೆ ಆ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದೆ ತೀರುವುದೆಂದು ಭಾವಿಸುವುದು ತಪ್ಪು. ಪ್ರಯೋಗ ಪರಿಸ್ಥಿತಿ ಅನುಕೂಲಕರವಾಗಿದ್ದರೆ

ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವ ಸಾಧ್ಯತೆಯಿದೆ ಎಂದು ಅದು ಸೂಚಿಸುತ್ತದೆ. ಇದಕ್ಕೆ ಮೇಲೆ ಹೇಳಿದ ಕ್ರಿಯೆಯೆ ನಿದರ್ಶನ. ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಅನಿಲಗಳ ಮಿಶ್ರಣವನ್ನು ಎಷ್ಟು ಕಾಲ ಹಾಗೆಯೆ ಬಿಟ್ಟಿದ್ದರೂ ನೀರು ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವಂತೆ ತೋರುವುದೆ ? ಆದರೆ ಪ್ಲ್ಯಾಟಿನೀಕೃತ ಕಲ್ನಾರಿನ ಸಂಪರ್ಕದಲ್ಲಿ ತೀವ್ರ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವುದು ತಾನೆ.

ΔF ಬೆಲೆ ಧನವಾಗಿದ್ದರೆ ಅಂಥ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ಉಷ್ಣಚಲನೀಯವಾಗಿ ಅಸಂಭವ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅವುಗಳನ್ನು ನಡೆಸಲು ಯತ್ನಿಸುವುದು ವ್ಯಾವಹಾರಿಕವಲ್ಲ. $\Delta F = 0$ ಎಂದು ಲೆಕ್ಕಾಚಾರದಿಂದ ಗೊತ್ತಾದರೆ ಆ ಕ್ರಿಯೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿದೆ ಎಂದು ತಾತ್ಪರ್ಯ.

3·7 ಗಿಬ್ಸ್-ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್ ಸಮೀಕರಣಗಳು

ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ

$$\Delta E = q - w$$

$$-\Delta E = w - q \qquad \cdots\cdots \text{(i)}$$

ಕಾರ್ನೊ ಚಕ್ರದಿಂದ ಲಭ್ಯವಾಗುವ ಪರಮಾವಧಿ ಕೆಲಸ

$$w = q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

q ಉಷ್ಣ ಹೀರಿಕೊಂಡಾಗ ತಾಪ dT ಯಷ್ಟು ಅಲ್ಪ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾದರೆ ಆಗ ಲಭ್ಯವಾಗುವ ಪರಮಾವಧಿ ಕೆಲಸ dw

$$\therefore \; dw = q \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\text{ಅಥವಾ} \quad \frac{dw}{dT} \cdot T = q \qquad \cdots\cdots \text{(ii)}$$

ಈ ಬೆಲೆಯನ್ನು (i) ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$-\Delta E = w - \frac{dw}{dT} \cdot T$$

$$\therefore \; w + \Delta E = \frac{dw}{dT} \cdot T \qquad \cdots\cdots \text{(iii)}$$

ಇದು **ಗಿಬ್ಸ್-ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್ ಸಮೀಕರಣದ** ಪರಿಚಿತ ರೂಪ.

($T = 0$, ಅಂದರೆ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ನಿರಪೇಕ್ಷ ಶೂನ್ಯತಾಪದಲ್ಲಿ ನಡೆಸಿದಾಗ ಅಥವಾ $\frac{dw}{dT} = 0$, ಅಂದರೆ ಕ್ರಿಯೆ ತಾಪವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸದಿದ್ದರೆ, $w = -\Delta E$,

ಅಂದರೆ ಮಂಡಲದ ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿಯ ಇಳಿತ = ಮಂಡಲ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ ಈ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಡ್ಯಾನಿಯಲ್ ವಿದ್ಯುತ್ಕೋಶಕ್ಕೆ ಧಾರಾಳವಾಗಿ ಅನ್ವಯಿಸಬಹುದು. ಏಕೆಂದರೆ ಅದರ ತಾಪ ಗುಣಾಂಕ ಸರಿಸುಮಾರಾಗಿ ಸೊನ್ನೆ)

$$w = -\triangle A$$

$$w = -\triangle F + P\triangle V$$ ಎಂದು ಹಿಂದೆ ತೋರಿಸಲಾಗಿದೆ.

w ಬೆಲೆ ಗಾತ್ರ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದರಿಂದ ಅದನ್ನು ಇವೆರಡರಲ್ಲಿ ಒಂದಕ್ಕೆ ಅನುಸಾರವಾಗಿ ಅವಕಲಿಸಲು ಅಡ್ಡಿಯಿಲ್ಲ. ಹಾಗೆ ಮಾಡಿದರೆ,

$$\frac{dw}{dT} = -\left(\frac{\delta \triangle A}{\delta T}\right) \quad \text{ಮತ್ತು} \quad \frac{dw}{dT} = -\left(\frac{\delta \triangle F}{\delta T}\right)_P$$

ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು (iii) ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಸೂಕ್ತವಾಗಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$-\triangle A + \triangle E = -\left(\frac{\delta \triangle A}{\delta T}\right)_V \cdot T$$

$$\therefore \triangle A = \triangle E + T \cdot \left(\frac{\delta \triangle A}{\delta T}\right)_V \quad \cdots\cdots \text{(iv)}$$

$$\text{ಅಥವಾ} \quad A = E + T\left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_V \quad \cdots\cdots \text{(v)}$$

ಇದೇ ರೀತಿ

$$-\triangle F + \triangle PV + \triangle E = -T\left(\frac{\delta \triangle F}{\delta T}\right)_P$$

$$-\triangle F + \triangle H = -T\left(\frac{\delta \triangle F}{\delta T}\right)_P$$

$$\triangle F = \triangle H + T\left(\frac{\delta \triangle F}{\delta T}\right)_P \quad \cdots\cdots \text{(vi)}$$

$$\text{ಅಥವಾ} \quad F = H + T\left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_P \quad \cdots\cdots \text{(vii)}$$

(iv), (v), (vi) ಮತ್ತು (vii) ಉಕ್ತಿಗಳೂ ಸಹ ಗಿಬ್ಸ್-ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್ ಸಮೀಕರಣದ ವಿವಿಧ ರೂಪಗಳು. ಶುದ್ಧ ಪದಾರ್ಥಗಳಿಗೆ ಮಾತ್ರ ಇವು ಅನ್ವಯವಾಗುತ್ತವೆ. ಗಿಬ್ಸ್-ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್ ಸಮೀಕರಣದ ವಿವಿಧ ರೂಪಗಳನ್ನು ಬಳಸಿಕೊಂಡು ಅನೇಕ ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ಸಮೀಕರಣಗಳನ್ನು ಸಿದ್ಧಿಸಬಹುದಾದ್ದರಿಂದ ಅದಕ್ಕೆ ತುಂಬಾ ಪ್ರಾಶಸ್ತ್ಯ.

3.8 ಕ್ಲ್ಯಾಪೆರಾನ್ ಸಮೀಕರಣ

ಇದು ಒಂದೇ ಪದಾರ್ಥದ ಎರಡು ಸ್ಥಿತಿಗಳ ನಡುವಣ ಸಮತೋಲನಕ್ಕೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದ ಸಮೀಕರಣ. ಇದನ್ನು ಸಹ ಗಿಬ್ಸ್-ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್ ಸಮೀಕರಣದಿಂದ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ಸಿದ್ಧಿಸಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ

$$\text{ದ್ರವ} \rightleftharpoons \text{ಆವಿ}$$

ಮಂಡಲವನ್ನು ಪರಿಗಣಿಸಿ. ಅಘರ್ಷಕ ಕೊಂತದಿಂದ ಸಜ್ಜಾಗಿರುವ ಒಂದು ಕೊಳವೆಯಲ್ಲಿ ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ ದ್ರವ ಬಂಧಿತವಾಗಿರಲಿ. ದ್ರವದ ಗಾತ್ರ V_1 ಮತ್ತು ಅದರ ಆವಿಯೊತ್ತಡ P ಎಂದಿರಲಿ. ತಾಪವನ್ನು T ನಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ದ್ರವವನ್ನು ಪರಾವರ್ತವಾಗಿ ಆವಿಯಾಗಲು ಬಿಡಿ. ದ್ರವವೆಲ್ಲ ಆವಿಯಾದಾಗ ಅದರ ಗಾತ್ರ V_2 ಎನ್ನೋಣ.

$\therefore$ ಆವೀಕರಣ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಮಾಡಿದ ಕೆಲಸ $w = P(V_2 - V_1) \quad \cdot \cdot \quad$ (i)

$(V_2 - V_1)$ ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ತಾಪಕ್ಕೆ ಅನುಸಾರವಾಗಿ (i) ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಅವಕಲನ ಮಾಡಿದರೆ

$$\frac{dw}{dT} = (V_2 - V_1)\frac{dP}{dT} \qquad \cdots\cdot \quad \text{(ii)}$$

ಪರಿಸರದಿಂದ ಹೀರಲ್ಪಟ್ಟ ಉಷ್ಣ ದ್ರವದ ಮೋಲಾರ್ ಆವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣಕ್ಕೆ (L) ಸಮ. ಇದನ್ನು ಮೊದಲನೆ ನಿಯಮದ ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$\triangle E = L - w \qquad \cdots\cdot \quad \text{(iii)}$$

(ii) ಮತ್ತು (iii) ಸಮೀಕರಣಗಳ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಗಿಬ್ಸ್-ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್ ಸಮೀಕರಣದ ಪರಿಚಿತ ರೂಪದಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$w + \triangle E = T \cdot \frac{dw}{dT}$$

$$w + L - w = T(V_2 - V_1)\frac{dP}{dT}$$

$$\therefore \; L = T(V_2 - V_1)\frac{dP}{dT}$$

$$\text{ಅಥವಾ} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \qquad \cdots\cdot \quad \text{(iv)}$$

ಇದೇ **ಕ್ಲ್ಯಾಪೆರಾನ್ ಸಮೀಕರಣ.** ಇದನ್ನು ಸಾಮಾನ್ಯೀಕರಿಸಿ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ಬರೆಯುವುದು ರೂಢಿ.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \qquad \cdots\cdots (v)$$

ಇಲ್ಲಿ ΔH= ನಿರ್ದಿಷ್ಟರಾಶಿ ಒಂದು ಪದಾರ್ಥದ ರೂಪಾಂತರ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ವ್ಯಕ್ತವಾಗುವ ಔಷ್ಣಿಕ ಬದಲಾವಣೆ.

3.9 ಕ್ಲಾಸಿಯಸ್-ಕ್ಲ್ಯಾಪೆರಾನ್ ಸಮೀಕರಣ

ಆವಿಯ ಗಾತ್ರಕ್ಕೆ ಹೋಲಿಸಿದರೆ ದ್ರವದ ಗಾತ್ರ ಗಣನೆಗೆ ಬಾರದಷ್ಟು ಕಡಮೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದನ್ನು ಕೈಬಿಡಬಹುದು. ಹಾಗೆ ಮಾಡಿದರೆ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_2}$$

ಆವಿ ಆದರ್ಶ ಅನಿಲ ನಿಯಮಗಳನ್ನು ಪಾಲಿಸುವುದೆಂದು ಭಾವಿಸೋಣ.

$$V_2 = \frac{RT}{P}$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2}$$

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\therefore \frac{d \ln P}{d T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ಇದೇ **ಕ್ಲಾಸಿಯಸ್-ಕ್ಲ್ಯಾಪೆರಾನ್ ಸಮೀಕರಣ.**

ΔH ಸ್ಥಿರವೆಂದು ಭಾವಿಸಿ ಈ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಅನುಕಲಿಸಿದರೆ

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H}{R}\int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln P = \frac{-\Delta H}{RT} + C \quad (\text{ಇಲ್ಲಿ } C = \text{ಅನುಕಲನ ಸ್ಥಿರ})$$

ನೈಸರ್ಗಿಕ ಲಘುಗಣಕದಿಂದ ಸಾಮಾನ್ಯ ಲಘುಗಣಕಕ್ಕೆ ಬದಲಾಯಿಸಲು 2·303 ರಿಂದ ಗುಣಿಸಬೇಕೆಂದು ನಿಯಮ. ಹಾಗೆ ಮಾಡಿದರೆ

$$2{\cdot}303 \log P = \frac{-\Delta H}{RT} + C$$

T_1 ಮತ್ತು T_2 ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ದ್ರವದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ಕ್ರಮವಾಗಿ P_1 ಮತ್ತು P_2 ಆಗಿದ್ದರೆ

$$2{\cdot}303 \log P_1 = \frac{-\Delta H}{RT_1} + C \qquad \cdots\cdots (i)$$

$$2{\cdot}303 \log P_2 = \frac{-\Delta H}{RT_2} + C \qquad \cdots\cdots (ii)$$

ಸಮೀಕರಣ (i)ಅನ್ನು ಸಮೀಕರಣ (ii)ರಿಂದ ಕಳೆದರೆ

$$\log P_2 - \log P_1 = \frac{-\Delta H}{2{\cdot}303\, RT_2} - \frac{-\Delta H}{2{\cdot}303 RT_1}$$

$$\therefore \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2{\cdot}303\, R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

ಸಮೀಕರಣದ ಈ ರೂಪದಿಂದ ಎರಡು ಬೇರೆ ಬೇರೆ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ದ್ರವದ ಆವಿಯೊತ್ತಡಗಳು ತಿಳಿದಿದ್ದರೆ ಅದರ ಆವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣವನ್ನೂ ಮತ್ತು ಒಂದು ತಾಪದಲ್ಲಿ ಅದರ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ಮತ್ತು ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ ಗೊತ್ತಿದ್ದರೆ ಇನ್ನೊಂದು ತಾಪದಲ್ಲಿ ದ್ರವದ ಆವಿಯೊತ್ತಡವನ್ನೂ ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.

ಉದಾಹರಣೆ

ಒಂದು ಅಂತರಿಕ್ಷ ನಿಲ್ದಾಣದಲ್ಲಿ ವಾಯುಮಂಡಲದ ಒತ್ತಡ 528 ಮಿ.ಮೀ. ನೀರಿನ ಆವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ = 545·5 ಕ್ಯಾ./ಗ್ರಾಂ. ಹಾಗಾದರೆ ಅಂತರಿಕ್ಷ ನಿಲ್ದಾಣದಲ್ಲಿ ನೀರು ಯಾವ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಕುದಿಯುವುದು ?

ದತ್ತಾಂಶಗಳ ಪ್ರಕಾರ

$P_1 = 528$ ಮಿ.ಮೀ. $\qquad T_1 = ?$

$P_2 = 760$ ಮಿ.ಮೀ. $\qquad T_2 = 100+273 = 373°$ ಕಿ.

$R = 1{\cdot}987$ ಕ್ಯಾ./ಡಿಗ್ರಿ/ಮೋಲ್

$\Delta H = 545{\cdot}5 \times 18 = 9819$ ಕ್ಯಾ.

ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಕ್ಲಾಸಿಯಸ್–ಕ್ಲ್ಯಾಪೆರಾನ್ ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$\log \frac{760}{528} = \frac{9819}{2{\cdot}303 \times 1{\cdot}987}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373}\right)$$

$$0{\cdot}1582 = \frac{2146}{373}\left(\frac{373}{T_1} - 1\right)$$

$$0.0275 = \frac{373}{T_1} - 1$$

$$T_1 = \frac{373}{1.0275} = 362.8^\circ \text{ ನಿ.} = (362.8 - 273) = 89.8^\circ \text{ ಸೆಂ.}$$

∴ ಅಂತರಿಕ್ಷ ನಿಲ್ದಾಣದಲ್ಲಿ ನೀರು 89.8° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಕುದಿಯುವುದು.

3.10 ದುರ್ಬಲ ದ್ರಾವಣದ ಕುದಿಬಿಂದುವಿನ ಏರಿಕೆ ಮತ್ತು ಘನೀಭವನ ಬಿಂದುವಿನ ಕುಸಿತ

ಕ್ಲಾಸಿಯಸ್-ಕ್ಲ್ಯಾಪೆರಾನ್ ಸಮೀಕರಣದ ಸಹಾಯದಿಂದ ದುರ್ಬಲ ದ್ರಾವಣದ ಕುದಿಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಏರಿಕೆಯನ್ನೂ ಮತ್ತು ಅದರ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಕುಸಿತವನ್ನೂ ಗುಣಿಸಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ

ದ್ರಾವ್ಯವಸ್ತುವಿನ ತೂಕ	=	w ಗ್ರಾಂ
ದ್ರಾವ್ಯವಸ್ತುವಿನ ಅಣುತೂಕ	=	M_b
ದ್ರಾವಕದ ತೂಕ	=	1000 ಗ್ರಾಂ
ದ್ರಾವಕದ ಅಣುತೂಕ	=	M_a
ಶುದ್ಧ ದ್ರಾವಕದ ಕುದಿಬಿಂದು	=	T°
ದುರ್ಬಲ ದ್ರಾವಣದ ಕುದಿಬಿಂದು	=	$T + dT$
T° ನಲ್ಲಿ ಶುದ್ಧದ್ರಾವಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ	=	P_1
$(T + dT)^\circ$ನಲ್ಲಿ ದ್ರಾವಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ	=	P_2

ದ್ರಾವಕದ ಮೋಲಾರ್ ಆವೀಕರಣದ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ = ΔH_v, ಎಂದಿಟ್ಟುಕೊಳ್ಳೋಣ. ಕ್ಲಾಸಿಯಸ್-ಕ್ಲ್ಯಾಪೆರಾನ್ ಸಮೀಕರಣದ ಪ್ರಕಾರ

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + dT}\right)$$

$$= \frac{\Delta H_v \cdot dT}{RT(T + dT)}$$

$$= \frac{\Delta H_v \, dT}{RT^2} \qquad (dT \text{ ಅತ್ಯಲ್ಪವಾಗಿದ್ದಾಗ})$$

dT ಅತ್ಯಲ್ಪವಾಗಿರಲು $(P_2 - P_1)$ ಅಂದರೆ ದ್ರಾವಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡದ ಇಳಿತವೂ ಅತ್ಯಲ್ಪವಾಗಿರಬೇಕು. ಅಂಥ ಸಂದರ್ಭದಲ್ಲಿ

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left(1 + \frac{P_2 - P_1}{P_1}\right) \approx \frac{P_2 - P_1}{P_1}$$

ರೌಲ್ಟನ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ

$$\frac{P_2 - P_1}{P_2} = \frac{n_b}{n_a}$$

ಇಲ್ಲಿ, $n_b =$ ದ್ರಾವ್ಯವಸ್ತುವಿನ ಮೋಲ್ ಸಂಖ್ಯೆ $= w/M_b$

$n_a =$ ದ್ರಾವಕದ ಮೋಲ್ ಸಂಖ್ಯೆ $= 1000/M_a$

ಈ ಉಕ್ತಿಯ ಛೇದದಲ್ಲಿರುವ P_2 ಬದಲು P_1 ಆದೇಶಿಸಿದರೆ ಅನುಪಾತದ ಬೆಲೆಯಲ್ಲಿ ಗಣನೀಯ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವುದಿಲ್ಲ.

$$\therefore \frac{P_2 - P_1}{P_1} \approx \frac{n_b}{n_a} = \frac{\Delta H_v \, dT}{RT^2}$$

$$\therefore dT = \frac{RT^2}{\Delta H_v} \cdot \frac{n_b}{n_a}$$

$$= \frac{RT^2}{\Delta H_v} \times \frac{w}{M_b} \times \frac{M_a}{1000}$$

$$= \left(\frac{RT^2 M_a}{\Delta H_v \times 1000}\right) \times \frac{w}{M_b}$$

$$dT = K_b \cdot \frac{w}{M_b}$$

ಇಲ್ಲಿ $K_b = \dfrac{RT^2 M_a}{\Delta H_v \times 1000}$

$\dfrac{\Delta H_v}{M_a} =$ ದ್ರಾವಕದ ಆವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ/ಗ್ರಾಂ

$= L_v$

$$\therefore K_b = \frac{RT^2}{1000 \times L_v}$$

ಅಂದರೆ $K_b = \dfrac{0{\cdot}002\, T^2}{L_v}$ ($\because$ R ಸರಿಸುಮಾರಾಗಿ 2 ಕ್ಯಾ./ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್)

K_b ಯನ್ನು ದ್ರಾವಕದ ಎಬುಲಿಯೊಸ್ಕೋಪಿಕ ಸ್ಥಿರ ಅಥವಾ ಅಣ್ವಕ ಏರಿಕೆಯ ಸ್ಥಿರ ಎಂದು ಕರೆಯುತ್ತಾರೆ. ಇದೇ ವಾದಸರಣಿಯನ್ನು ಅನುಸರಿಸಿ ದುರ್ಬಲ ದ್ರಾವಣದ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದುವಿಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ

$$K_f = \frac{0{\cdot}002\, T^2}{L_f}$$

ಉಕ್ತಿಯನ್ನು ಪಡೆಯಬಹುದು. ಇಲ್ಲಿ

K_f = ದ್ರಾವಕದ ಕ್ರಯೊಸ್ಕೋಪಿಕ ಸ್ಥಿರ ಅಥವಾ ಅಣ್ವಕ ಕುಸಿತ ಸ್ಥಿರ
T = ಶುದ್ಧದ್ರಾವಕದ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು (ನಿರಪೇಕ್ಷ ಮಾನದಲ್ಲಿ)
L_f = ದ್ರವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ/ಗ್ರಾಂ

ಅಭ್ಯಾಸ

1 130° ಸೆಂ. ಮತ್ತು 42° ಸೆಂ. ತಾಪ ಮಿತಿಯಲ್ಲಿ ಕಾರ್ಯನಿರತವಾದ ಒಂದು ಎಂಜಿನ್‌ನ ದಕ್ಷತೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ.

2 50 ವಾಯುಮಾನಗಳ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ನೀರು 265° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಕುದಿಯುವುದು. 35° ಸೆಂ. ಮತ್ತು (i) 1 ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ನೀರಿನ ಕುದಿಬಿಂದು (ii) 50 ವಾಯುಮಾನಗಳ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ನೀರಿನ ಕುದಿಬಿಂದು, ಈ ತಾಪ ಮಿತಿಗಳಲ್ಲಿ ಕೆಲಸ ಮಾಡುವ ಒಂದು ಹಬೆ ಎಂಜಿನ್‌ನ ದಕ್ಷತೆಗಳನ್ನು ಹೋಲಿಸಿ.

3 100° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ದ್ರವ ನೀರು ಆವಿಯಾದಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಜಡೋಷ್ಣ ಬದಲಾವಣೆಯನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಿ. ನೀರಿನ ಆವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ = 540 ಕ್ಯಾ./ಗ್ರಾಂ.

4 100° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಹಬೆಯನ್ನು ಸಾಂದ್ರೀಕರಿಸಿ ಬಂದ ನೀರನ್ನು 0° ಸೆಂ.ಗೆ ತಣಿಸಿ ಬರ್ಫಕ್ಕೆ ಪರಿವರ್ತಿಸಲಾಯಿತು. ನೀರಿನ ಆವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ ಮತ್ತು ಬರ್ಫದ ದ್ರವೀಕರಣ ಗುಪ್ತೋಷ್ಣ ಕ್ರಮವಾಗಿ 540 ಕ್ಯಾ./ಗ್ರಾಂ ಮತ್ತು 80 ಕ್ಯಾ./ಗ್ರಾಂ. ಈ ಬದಲಾವಣೆಯಲ್ಲಾಗುವ ಜಡೋಷ್ಣ ವ್ಯತ್ಯಾಸವೇನು ?

5 ಒಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಯ ΔH ಮತ್ತು ΔS ಬೆಲೆಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ 22·6 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಮತ್ತು — 45·2 ಕ್ಯಾ./ಡಿಗ್ರಿ. ಈ ಬೆಲೆಗಳು ತಾಪದೊಡನೆ ಗಣನೀಯವಾಗಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವುದಿಲ್ಲ. ಕ್ರಿಯೆ 300° — 1000° ನಿ. ತಾಪ ಮಿತಿಯಲ್ಲಿ ನಡೆದಾಗ ಉಂಟಾಗುವ ಮುಕ್ತಶಕ್ತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವನ್ನು ನಿರ್ಣಯಿಸಿ.

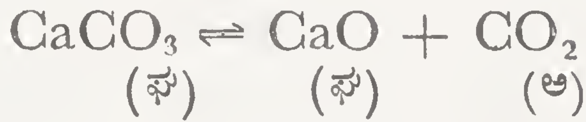
ಉತ್ತರಗಳು
1 0.2183
2 0.1743 ; 0.4275 ; 1/2.453
3 26.06 ಕ್ಯಾ./ಡಿಗ್ರಿ
4 37.93 ಕ್ಯಾ./ಡಿಗ್ರಿ
5 — 9040 ಕ್ಯಾ.

ಅಧ್ಯಾಯ 4

ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮ

4.1 ನಿಯಮದ ನಿರೂಪಣೆ

ಸುಣ್ಣಕಲ್ಲನ್ನು ಮುಚ್ಚಿದ ಆವರಣದಲ್ಲಿ ಕಾಯಿಸಿದಾಗ ಸುಟ್ಟಸುಣ್ಣ (ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್) ಮತ್ತು ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್‌ಗಳು ಉಂಟಾಗುವುವು. ಈ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಸಮೀಕರಣದಿಂದ ಸೂಚಿಸಬಹುದು.



$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

(ಘ) (ಘ) (ಅ)

ಇದೊಂದು ಪರಾವರ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯಾದ್ದರಿಂದ ಕ್ರಮೇಣ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಾಪನೆಯಾಗುವುದು. ಇಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳು ಭಿನ್ನಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದೊಂದು ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಮಂಡಲ. ವಿವಿಧ ಪ್ರಯೋಗ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿ ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಮಂಡಲಗಳು ಹೇಗೆ ವರ್ತಿಸುವುವು ಎಂಬುದನ್ನು ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮ (phase rule) ತಿಳಿಸುತ್ತದೆ. ಅದರ ಒಕ್ಕಣೆ ಹೀಗಿದೆ :

ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾಂಕ ಮತ್ತು ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕಗಳ ಮೊತ್ತ ಅದರ ಘಟಕಾಂಕ ಮತ್ತು ಎರಡರ ಮೊತ್ತಕ್ಕೆ ಸಮ.

ಸಾಂಕೇತಿಕವಾಗಿ $P + F = C + 2$

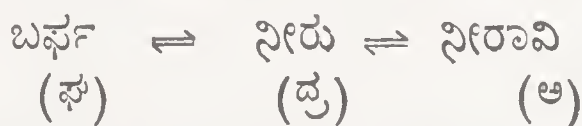
ಇದು ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಗಣಿತರೂಪ. ಇದೇ ಹೆಚ್ಚು ಬಳಕೆಯಲ್ಲಿರುವುದು. ಈ ನಿಯಮವನ್ನು ನಿರೂಪಿಸಿದವನು ಅಮೆರಿಕ ಸಂಯುಕ್ತ ಸಂಸ್ಥಾನಗಳ ಪ್ರಸಿದ್ಧ ಭೌತವಿಜ್ಞಾನಿಯಾದ ಜೋಸೆಫ್ ವಿಲ್ಲಾರ್ಡ್ ಗಿಬ್ಸ್ (1876). ಅದನ್ನು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಸಂದರ್ಭಗಳಿಗೆ ಅನ್ವಯಿಸಿ ಪರೀಕ್ಷಿಸಿ ನಿಯಮದ ಯಥಾರ್ಥತೆಯನ್ನು ಶ್ರುತಪಡಿಸಿದ ಕೀರ್ತಿ ರೂಜ್‌ಬೂಮ್, ವ್ಯಾಂಟ್‌ಹಾಫ್ ಮತ್ತು ಓಸ್ಟ್ವಾಲ್ಡ್‌ರವರಿಗೆ ಸಲ್ಲುತ್ತದೆ. ಈ ನಿಯಮ ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಿಂದ ಅನುಮಾನಿತವಾಗಿದೆ. ಇದರ ತಾತ್ತ್ವಿಕ ನಿರೂಪಣೆಯಲ್ಲಿ ವಸ್ತುರಚನೆಯನ್ನು ಕುರಿತ ಯಾವ ಕಲ್ಪನೆಗಳನ್ನೂ ಬಳಸಿಕೊಂಡಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ನಿಯಮಕ್ಕೆ ಅಪವಾದಗಳಿಲ್ಲ. ಈಗ ಈ ನಿಯಮದ ನಿರೂಪಣೆಯಲ್ಲಿ ಉಪಯೋಗಿಸಿರುವ ಸಂಕೇತಗಳ ಅರ್ಥಗಳನ್ನು ವಿವರವಾಗಿ ಪರಿಶೀಲಿಸೋಣ.

4-2 ಅವಸ್ಥೆಗಳು

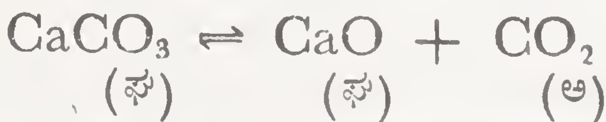
P ಎಂಬುದು ಮಂಡಲದಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದಕ್ಕೆ **ಅವಸ್ಥಾಂಕ** ಎಂದು ಹೆಸರು. *F* ಎಂಬುದು ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಎಷ್ಟರಮಟ್ಟಿನ ವರ್ತನಾ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯವಿದೆ ಎಂಬುದನ್ನು ನಿರ್ದೇಶಿಸುವುದರಿಂದ ಅದನ್ನು **ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ** (number of degrees of freedom) ಎನ್ನುವರು. ಹಾಗೆಯೆ *C* ಎಂಬುದು ಮಂಡಲದ ಸಂಪೂರ್ಣ ವರ್ಣನೆಗೆ ಅಗತ್ಯವಾದ ಸಕ್ರಿಯ ಅಂಗಭಾಗಗಳ ಸಂಖ್ಯೆಯನ್ನು ಪ್ರತಿನಿಧಿಸುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದು **ಘಟಕಾಂಕ** ಎನಿಸಿಕೊಂಡಿದೆ. ಈ ಪದಗಳ ವಿವರವಾದ ಅರ್ಥವನ್ನು ಮುಂದೆ ವಿವೇಚಿಸಲಾಗಿದೆ.

ಪ್ರಯೋಗ ಪದಾರ್ಥವೆ ಮಂಡಲ, ಅದಕ್ಕೆ ಹೊರತಾಗಿರುವ ಬಾಹ್ಯಜಗತ್ತೆ ಪರಿಸರ ಎಂದು ನೀವು ಈಗಾಗಲೆ ತಿಳಿದಿದ್ದೀರಿ. ಮಂಡಲದ ವರ್ತನೆಯನ್ನು ತನಿಖೆಮಾಡಲು ಸಹಾಯಕವಾದ ಉಪಕರಣಗಳೂ ವೀಕ್ಷಕನಾದ ವಿಜ್ಞಾನಿಯೂ ಪರಿಸರಕ್ಕೆ ಸೇರಿದವರು.

ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ವಿವಿಧ ಭಾಗಗಳು ಇರುವುವು. ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಭಾಗವೂ ಸಜಾತೀಯವಾಗಿ ಇರಬಹುದು. ಅಂದರೆ ಅದರೊಳಗೆಲ್ಲ ಸಮಾನ ಸಂಯೋಜನಾ ಸ್ಥಿತಿ ಇರಬಹುದು. ಭೌತಿಕವಾಗಿ ವ್ಯಕ್ತವಾಗಬಹುದು. ಇಂದ್ರಿಯಾನುಭವಕ್ಕೆ ಸಿಲುಕಬಹುದು. ಸೋಸುವಿಕೆ, ಆಸವನ ಇತ್ಯಾದಿ ಸುಲಭೋಪಾಯದಿಂದ ಬೇರ್ಪಡಿಸುವಂತಿರಬಹುದು. ಈ ಲಕ್ಷಣಗಳನ್ನೆಲ್ಲ ಪಡೆದಿರುವ ಮಂಡಲದ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಭಾಗವೂ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆ (phase) ಎನಿಸಿಕೊಳ್ಳುತ್ತದೆ. ಈ ಅವಸ್ಥೆಗಳನ್ನು ಪರಸ್ಪರ ಪ್ರತ್ಯೇಕಿಸುವ ಎಲ್ಲೆಯ ಗೆರೆಗಳುಂಟು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಜಲ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಘನರೂಪದ ಬರ್ಫ, ದ್ರವರೂಪದ ನೀರು ಮತ್ತು ಅನಿಲಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿರುವ ನೀರಾವಿ ಎಂಬ ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳನ್ನು



ಸ್ಪಷ್ಟವಾಗಿ ಗುರುತಿಸಬಹುದು (ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಇವು ಮೂರೂ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಲು ಸಾಧ್ಯ ಎಂದು ಮುಂದೆ ಗೊತ್ತಾಗುವುದು). ಭಿನ್ನ ಸ್ಫಟಿಕಾಕೃತಿಯುಳ್ಳ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಘನವನ್ನೂ ಒಂದು ಪ್ರತ್ಯೇಕ ಅವಸ್ಥೆಯೆಂದು ಪರಿಗಣಿಸತಕ್ಕದ್ದು.



ಈ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಇರುವ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೊನೇಟ್ ಮತ್ತು ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಘನಗಳೂ ಒಂದೊಂದು ಅವಸ್ಥೆ ಎಂದು ಲೆಕ್ಕಹಿಡಿದರೆ ಒಟ್ಟು ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳು ಇದ್ದಂತೆ ಆಗುವುದು. ಪರಸ್ಪರ ಮಿಳಿತವಾಗದೆ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ಪದರಗಳಾಗಿ ನಿಲ್ಲುವ ಎಣ್ಣೆ

ಮತ್ತು ನೀರಿನ ಮಿಶ್ರಣದಲ್ಲಿರುವ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ದ್ರಪವೂ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆ. ಪುಡಿಉಪ್ಪು ತನ್ನ ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ವಿಲೀನವಾಗದೆ ಉಳಿದಿದ್ದರೆ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಶೇಷವಸ್ತು, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ನೀರಾವಿಗಳೆಂಬ ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳಿವೆ ಎನ್ನಬೇಕು. ಆಂಶಿಕವಾಗಿ ವಿಲೀನವಾಗುವ ದ್ರವಗಳು ತಮ್ಮ ಸಾಪೇಕ್ಷ ಸಾರತೆಗಳಿಗೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿ ಒಂದೊಂದೂ ಅವಸ್ಥೆಯೆನಿಸಿಕೊಳ್ಳಬಹುದು ಅಥವಾ ಇಲ್ಲದಿರಬಹುದು. ನಿದರ್ಶನವಾಗಿ ಶೇ. 5 ಕಾರ್ಬಾಲಿಕ್ ಆಮ್ಲವನ್ನು ಒಳಗೊಂಡ ನೀರು ಶೇ. 5 ನೀರನ್ನು ಒಳಗೊಂಡ ಕಾರ್ಬಾಲಿಕ್ ಆಮ್ಲ ಇವುಗಳಲ್ಲಿ ಏಕರೀತಿಯಾದ ಒಂದೇ ಪದರ ಇರುವುದರಿಂದ ಅವುಗಳಲ್ಲಿ ಇರುವುದು ಒಂದೇ ಅವಸ್ಥೆ. ಅದೇ ಶೇ. 50 ಕಾರ್ಬಾಲಿಕ್ ಆಮ್ಲವುಳ್ಳ ನೀರಿನ ಮಿಶ್ರಣದಲ್ಲಿ ಎರಡು ಪದರಗಳು ಕಾಣುವುದರಿಂದ ಅವು ಎರಡು ಅವಸ್ಥೆಗಳು ಎನಿಸಿಕೊಳ್ಳುವುವು. ಮಿಶ್ರ ಲೋಹಗಳನ್ನು ಏಕ ರೀತಿಯ ಸಂಯೋಜನೆಯುಳ್ಳ ಘನ ದ್ರಾವಣಗಳು ಎಂದು ಪರಿಗಣಿಸಲಾಗಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅವುಗಳಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆ ಕೇವಲ ಒಂದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಹಿತ್ತಾಳೆಯ ಅಂಗಲೋಹಗಳಾದ ತಾಮ್ರ ಮತ್ತು ಸತುವುಗಳನ್ನು ನೇರವಾಗಿ ಗುರುತಿಸಲು ಮತ್ತು ಬೇರ್ಪಡಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ ತಾನೆ ?

ಮಂಡಲದ ವಿವಿಧ ಅವಸ್ಥೆಗಳ ನಡುವೆ ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮತೋಲನ ಇರಬೇಕು. ಇದು ಅತಿ ಮುಖ್ಯ. ಅಂದರೆ ಅವಸ್ಥೆಗಳು ನಿರಂತರವಾಗಿ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕಣಜಾತಿಗಳನ್ನು (species) ವಿನಿಮಯ ಮಾಡಿಕೊಳ್ಳುತ್ತಿರಬೇಕು. ಇದಕ್ಕೆ ಒಂದು ಉದಾಹರಣೆಯನ್ನು ಕೊಡಬಹುದು. ಉಪ್ಪಿನ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಸ್ವಲ್ಪ ಮರಳನ್ನು ಇಡಲಾಗಿದೆ ಎನ್ನಿ. ನೀರಾವಿ–ಮರಳು, ದ್ರಾವಣ–ಮರಳು ಪರಸ್ಪರ ಕಣಗಳನ್ನು ವಿನಿಮಯ ಮಾಡಿಕೊಳ್ಳುವುದಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಮರಳು ಮಂಡಲದ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆಯಲ್ಲ.

4·3 ಘಟಕಗಳು

ಮಂಡಲದ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಅವಸ್ಥೆಯ ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನು ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮೀಕರಣದ ರೂಪದಲ್ಲಿ ಸೂಚಿಸಲು ಅಗತ್ಯವಾದ ಅಂಗವಸ್ತುಗಳ ಕನಿಷ್ಠ ಸಂಖ್ಯೆಯೆ ಮಂಡಲದ **ಘಟಕಾಂಕ** (number of components). ನಮಗೆ ಪರಿಚಿತವಾದ ಜಲ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಇರುವುದು ಒಂದು ಘಟಕ (component). ಏಕೆಂದರೆ H_2O ಎಂಬ ಸೂತ್ರದಿಂದ ಬರ್ಫ, ನೀರು ಮತ್ತು ನೀರಾವಿಗಳ ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನು ವಿವರಿಸಬಹುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದು **ಏಕಘಟಕ** ಮಂಡಲ. ಅದೇ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೊನೇಟ್‌ನ ವಿಯೋಜನೆಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಮೂರು ಅಂಗವಸ್ತುಗಳಿವೆ. ಅವುಗಳ ಪೈಕಿ ಯಾವುದಾದರೂ ಎರಡರ ಸಹಾಯದಿಂದ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿರುವ ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಸಂಯೋಜನೆಗಳನ್ನೂ ವರ್ಣಿಸಬಹುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದೊಂದು **ದ್ವಿಘಟಕ** ಮಂಡಲ.

ನಿದರ್ಶನವಾಗಿ CaO ಮತ್ತು CO_2 ಗಳನ್ನು ಚುನಾಯಿಸಿಕೊಂಡು ಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥೆಗಳನ್ನು ವಿವರಿಸಲು ಯತ್ನಿಸೋಣ.

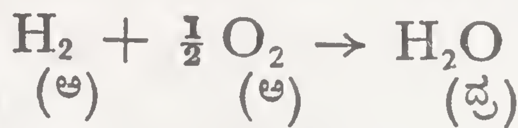
ಅವಸ್ಥೆ	ಚುನಾಯಿತ ಘಟಕಗಳಿಂದ ಅವಸ್ಥೆಯ ವರ್ಣನೆ
ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೊನೇಟ್	1 ಮೋಲ್ CaO+1 ಮೋಲ್ CO_2
ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್	1 ಮೋಲ್ CaO+0 ಮೋಲ್ CO_2
ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್	0 ಮೋಲ್ CaO+1 ಮೋಲ್ CO_2

$CaCO_3$ ಮತ್ತು CO_2 ಗಳನ್ನು ಆಯ್ದುಕೊಂಡರೆ :

ಅವಸ್ಥೆ	ಚುನಾಯಿತ ಘಟಕಗಳಿಂದ ಅವಸ್ಥೆಯ ವರ್ಣನೆ
ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೊನೇಟ್	1 ಮೋಲ್ $CaCO_3$+0 ಮೋಲ್ CO_2
ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್	1 ಮೋಲ್ $CaCO_3$—1 ಮೋಲ್ CO_2
ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್	0 ಮೋಲ್ $CaCO_3$+1 ಮೋಲ್ CO_2

ವಿ. ಸೂ. : ಈ ನಿರೂಪಣೆಯಲ್ಲಿ ಒಂದು ಘಟಕದ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ಋಣಾತ್ಮಕವಾಗಿ ಸೂಚಿಸದೆ ವಿಧಿಯಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ಘಟಕ ಜೋಡಿಯ ಆಯ್ಕೆ ಸಮಂಜಸವಲ್ಲ.

ಘಟಕಗಳ ಸಂಖ್ಯೆಯನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸುವಾಗ ವಾಸ್ತವವಾಗಿ ನಡೆಯುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ಗಣನೆಗೆ ತಂದುಕೊಳ್ಳಬೇಕು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಹೈಡ್ರೊಜನ್-ಆಕ್ಸಿಜನ್-ನೀರು ಮಂಡಲವನ್ನು ತ್ರಿಘಟಕ ಮಂಡಲ ಎನ್ನಬೇಕು. ಏಕೆಂದರೆ ಸಾಮಾನ್ಯ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ನೆರವಿಲ್ಲದೆ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವುದು ಅಸಂಭವ. ಆದರೆ ವಿದ್ಯುತ್ಕಿಡಿಯನ್ನು ಹಾಯಿಸಿದರೆ ಘಟಕಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ ಎರಡಕ್ಕೆ ಇಳಿಯುವುದು.



ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಮತ್ತು ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಸರಿಯಾಗಿ 2 : 1 ಮೋಲ್ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಇದ್ದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆಯ ಅಂತ್ಯದಲ್ಲಿ ನೀರು ಮಾತ್ರ ಉಳಿಯುವುದು. ಆಗ ಘಟಕಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ ಒಂದು. ಹೀಗೆಯೆ ಅಮೋನಿಯ ಮತ್ತು ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅನಿಲಗಳು ಮೋಲಾರ್ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಬೆರೆತಾಗ ಆ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಅಮೋನಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್

ಎಂಬ ಒಂದೇ ಘಟಕ ಇರುವುದು. ಆದರೆ ಇವುಗಳ ಪೈಕಿ ಒಂದರ ಪರಿಮಾಣ ಹೆಚ್ಚಾಗಿದ್ದರೆ ಕ್ರಿಯೆಯ ಅಂತ್ಯದಲ್ಲಿ ಅದು ಉಳಿದುಬಿಡುವುದರಿಂದ ಆಗ ಘಟಕಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ ಎರಡು.

4.4 ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ

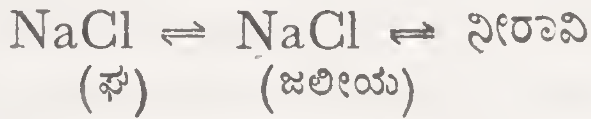
ಮಂಡಲದಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆಯ ತೂಕ ಮತ್ತು ಗಾತ್ರ ಆ ವಸ್ತುವಿನ ಪರಿಮಾಣಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುವು. ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಸಮತೋಲನ ನಿರ್ಧಾರವಾಗುವುದು ಇವುಗಳಿಂದಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇವು **ವ್ಯಾಪಕ ಗುಣಗಳು** (extensive properties). ಆದರೆ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆಯ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ, ಸಾಂದ್ರತೆ, ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಂಯೋಜನೆ, ವಕ್ರೀಭವನಾಂಕ, ಮೋಲ್ಕೃತ ಎಳೆತ ಮುಂತಾದ ಗುಣಗಳು ಆ ವಸ್ತುವಿನ ಪರಿಮಾಣ ಎಷ್ಟು ಎಂಬುದನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇವು **ಗಾಢ ಗುಣಗಳು** (intensive properties).

ಒಂದು ಮಂಡಲದಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಸಂಖ್ಯೆಯನ್ನು ಏರುಪೇರು ಮಾಡದೆ ಅದರ ಎಷ್ಟು ಗಾಢ ಗುಣಗಳನ್ನು ಬದಲಾಯಿಸಬಹುದೊ ಆ ಸಂಖ್ಯೆಗೆ ಮಂಡಲದ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ ಎಂದು ಹೆಸರು. ಜಲ ಮಂಡಲವನ್ನು ಪರಿಶೀಲಿಸಿದರೆ ಇದರ ಅರ್ಥ ಮನವಟ್ಟಾಗುವುದು. ಮಂಡಲದ ತಾಪ ಹೆಚ್ಚಿತು ಎನ್ನಿ. ಆಗ ಬರ್ಫ ಕರಗಿಹೋಗಬಹುದು ಅಥವಾ ನೀರು ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ಆವಿಯಾಗಬಹುದು. ಇದರಿಂದ ಯಾವುದಾದರೂ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆ ನಾಶವಾದಂತೆ ಆಗುತ್ತದೆ. ಹಾಗೆಯೆ ತಾಪ ಇಳಿದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ಆವಿ ಸಾಂದ್ರೀಕರಿಸಿ ನೀರು ಉಂಟಾಗಬಹುದು ; ಅಥವಾ ನೀರು ಹೆಪ್ಪುಗಟ್ಟಬಹುದು. ಅಂತೂ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆ ಇಲ್ಲದಂತಾಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಜಲ ಮಂಡಲದ ತಾಪ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವಂತಿಲ್ಲ. ಈಗ ಮಂಡಲದ ಮೇಲೆ ಒತ್ತಡದ ಪರಿಣಾಮವನ್ನು ಗಮನಿಸೋಣ. ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿದರೆ ಅದರ ಪ್ರಭಾವದಿಂದ ಪಾರಾಗಲು (ಲ ಷಟಲಿಯೆಯ ತತ್ತ್ವ) ಆವಿಯೆಲ್ಲ ನೀರಾಗಿ ಸಾಂದ್ರೀಕರಿಸುವುದು. ಇಲ್ಲವೆ ಬರ್ಫ ಕರಗಿ ನೀರಾಗಿಬಿಡುತ್ತದೆ. ಒತ್ತಡ ಇಳಿಸಿದರೆ ಮಂಡಲದ ಗಾತ್ರ ಹೆಚ್ಚುವುದಷ್ಟೆ. ಇದರ ಲಾಭ ಪಡೆಯಲು ನೀರು ಹೆಪ್ಪುಗಟ್ಟಿಯೊ ಅಥವಾ ಆವಿಯಾಗಿಯೊ ಮಾಯವಾಗುವುದು. ಏನಾದರೂ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಸಂದರ್ಭದಲ್ಲೂ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆ ಕಾಣೆಯಾಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಒತ್ತಡದ ದಿಸೆಯಲ್ಲೂ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯವಿಲ್ಲ. ಹೀಗೆ ಜಲ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಯಾವ ದಿಸೆಯಲ್ಲೂ ಕ್ರಿಯಾ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯವಿಲ್ಲದಿರುವುದರಿಂದ ಅದು **ಅಚರ ಮಂಡಲ** (non-variant system). ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಅನ್ವಯದಿಂದಲೂ ಇದೇ ಫಲಿತಾಂಶ ದೊರೆಯುವುದು ಎಂಬುದು ಗಮನಾರ್ಹ. ಜಲ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆಗಳು 3, ಘಟಕ 1.

$$\therefore\ F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

ಈಗ ಬೇರೊಂದು ಸಂದರ್ಭವನ್ನು ನೋಡಿ. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ರಾಶಿ ಒಂದು ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರವನ್ನು ಅಪೇಕ್ಷಿತ ಮಟ್ಟಕ್ಕೆ ತರಲು ಎರಡು ಮಾರ್ಗಗಳಿವೆ. ತಾಪವನ್ನು ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ಒತ್ತಡ ವ್ಯತ್ಯಾಸಮಾಡುವುದು ಒಂದು ಮಾರ್ಗ. ಒತ್ತಡವನ್ನು ನಿಯಂತ್ರಿಸಿ ತಾಪ ಬದಲಾಯಿಸಿ ಗುರಿ ಮುಟ್ಟುವುದು ಎರಡನೆ ಮಾರ್ಗ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ 1 ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು 27° ಸೆಂ. (300° ನಿ.) ತಾಪದಲ್ಲಿ ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ರಾಶಿ ಒಂದು ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರ 10 ಲೀಟರ್‌ಗಳಾಗಿರಲಿ. ಅದರ ಗಾತ್ರವನ್ನು ಇಮ್ಮಡಿಗೊಳಿಸಬೇಕಾಗಿದೆ. ಅದಕ್ಕಾಗಿ ತಾಪವನ್ನು 27° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ಒತ್ತಡವನ್ನು ಅರ್ಧಕ್ಕಿಳಿಸಿದರೆ (0.5 ವಾಯುಮಾನ) ಸಾಕು. ಹಾಗಲ್ಲದೆ ಒತ್ತಡವನ್ನು 1 ವಾಯುಮಾನದಲ್ಲೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ತಾಪವನ್ನು ದ್ವಿಗುಣಗೊಳಿಸಿದರೆ (600° ನಿ. ಅಥವಾ 327° ಸೆಂ.) ಅನಿಲದ ಗಾತ್ರವೂ ದ್ವಿಗುಣಿತವಾಗುತ್ತದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಒಂದು ಅನಿಲ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಎರಡು ದಿಶೆಯಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯವಿದೆ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಅದನ್ನು **ದ್ವಿಚರ ಮಂಡಲ** (bivariant system) ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಬಹುದು.

ಉಪ್ಪಿನ ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಸ್ವಲ್ಪ ಉಪ್ಪು ವಿಲೀನವಾಗದೆ ತಳವೂರಿದೆ ಎನ್ನಿ. ಆಗ ಮಂಡಲದ ಸಮತೋಲನವನ್ನು ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವಂತೆ ಬರೆಯಬಹುದು. ಈ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ತಾಪದ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯ ಉಂಟು. ಏಕೆಂದರೆ ಮಂಡಲದ

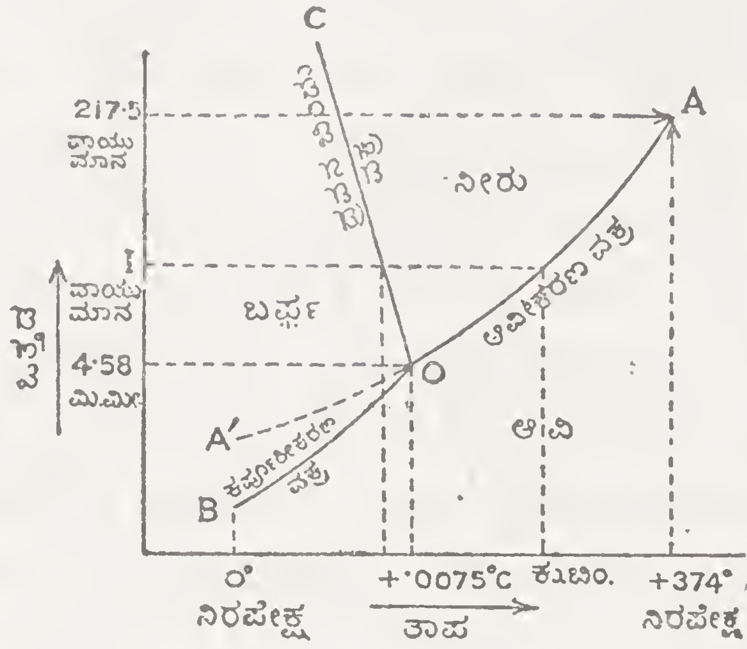


$$\underset{(\text{ಘ})}{NaCl} \rightleftharpoons \underset{(\text{ಜಲೀಯ})}{NaCl} \rightleftharpoons \text{ನೀರಾವಿ}$$

ತಾಪವನ್ನು ನಿಗದಿಗೊಳಿಸುವುದೆ ತಡ ಆ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಉಪ್ಪಿನ ದ್ರಾವಣತೆ ಮತ್ತು ದ್ರಾವಣದ ಆವಿಯೊತ್ತಡಗಳು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಪಡೆಯುತ್ತವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದು **ಏಕಚರ ಮಂಡಲ** (univariant system).

4.5 ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆ

ತಾಪ, ಒತ್ತಡ ಇತ್ಯಾದಿಗಳನ್ನು ಬದಲಾಯಿಸಿದಂತೆಲ್ಲ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಆಗುವ ಭೌತ ಮತ್ತು ರಾಸಾಯನಿಕ ಬದಲಾವಣೆಗಳನ್ನು ಗಮನಿಸಿ ಫಲಿತಾಂಶಗಳನ್ನು ನಕ್ಷೆಯ ಕಾಗದದ ಮೇಲೆ ಗುರುತಿಸಿದರೆ ಆಯಾ ಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆ (phase diagram) ದೊರೆಯುವುದು. ನಕ್ಷೆಯಲ್ಲಿರುವ ಕ್ಷೇತ್ರಗಳು (areas) ದ್ವಿಚರ ಮಂಡಲಗಳನ್ನೂ ವಕ್ರಗಳು (curves) ಏಕಚರ ಮಂಡಲಗಳನ್ನೂ ಮತ್ತು ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದುಗಳು (triple points) ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಅಚರ ಮಂಡಲಗಳನ್ನೂ ಪ್ರತಿನಿಧಿಸುತ್ತವೆ. ಜಲಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆಯನ್ನು ಮುಂದೆ ಕೊಡಲಾಗಿದೆ (ಚಿತ್ರ 4.1).



ಚಿತ್ರ 4.1 : ಜಲಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆ (ಪ್ರಮಾಣಬದ್ಧವಾಗಿಲ್ಲ)

ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆಯ ವಿವರಣೆ

ಕ್ಷೇತ್ರಗಳು : *AOC, AOB* ಮತ್ತು *BOC* ಕ್ಷೇತ್ರಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಮವಾಗಿ ನೀರು, ನೀರಾವಿ ಮತ್ತು ಬರ್ಫಗಳು ಮಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರಬಲ್ಲವು. ಮಂಡಲ ಕ್ಷೇತ್ರದ ಯಾವುದೆ ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿದ್ದರೂ ಅದರ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ವಿವರಿಸಲು ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳೆರಡನ್ನೂ ನಿಗದಿಗೊಳಿಸಬೇಕು. ನೀರಾವಿ ಇಂತಿಷ್ಟು ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿದೆ ಎಂದ ಮಾತ್ರಕ್ಕೆ ಮಂಡಲದ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ವಿವರಿಸಿದಂತಾಗಲಿಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ ಅದೇ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಆದರೆ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ತಾಪಗಳಲ್ಲೂ ನೀರಾವಿ ಇರಲು ಸಾಧ್ಯ. ಅದಕ್ಕೆ ಕ್ಷೇತ್ರಗಳು ಏಕಾವಸ್ಥ ದ್ವಿಚರ ಮಂಡಲಗಳ ಸೂಚಕ ಎನ್ನುವುದು.

ವಕ್ರಗಳು

OA : **ಆವೀಕರಣ ವಕ್ರ**—ನೀರು ಮತ್ತು ನೀರಾವಿ ಯಾವ ಯಾವ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುತ್ತವೆ ಎಂಬುದನ್ನು ಈ ವಕ್ರ ಸೂಚಿಸುವುದು. ವಕ್ರದ ಯಾವುದೆ ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಇರುವ ಮಂಡಲವನ್ನು ವರ್ಣಿಸಲು ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳ ಪೈಕಿ ಒಂದನ್ನು ನಿಗದಿಗೊಳಿಸಿದರೆ ಸಾಕು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಒಂದು ವಾಯುಮಾನ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ನೀರು ನೀರಾವಿಯೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರಲು ಅದರ ಕುದಿ ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಸಾಧ್ಯ. ಹೀಗೆ ಒತ್ತಡವನ್ನು ನಿಗದಿಗೊಳಿಸಿದ ಕೂಡಲೆ ತಾಪ ನಿಗದಿಯಾಗಿ ಬಿಡುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ನೀರು $\rightleftharpoons$ ನೀರಾವಿ ಏಕಚರ ಮಂಡಲ.

ಈ ವಕ್ರ *A* ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ (100° ಸೆಂ.) ಹಠಾತ್ತನೆ ಕೊನೆಗೊಂಡಿದೆ. ಏಕೆಂದರೆ ಅದೇ ನೀರಾವಿಯ ಸಂಧಿಸ್ಥತಾಪ. ಅದರಿಂದಾಚೆ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆಗೆ ಅಂದರೆ ನೀರಾವಿಗೆ

ಮಾತ್ರ ಅಸ್ತಿತ್ವ. O ಬಿಂದುವಿನಿಂದ ಸೂಚಿತವಾದ ತಾಪದಲ್ಲಿ ನೀರು ಬರ್ಫವಾಗಿ ಹೆಪ್ಪುಗಟ್ಟುವುದರಿಂದ AO ವಕ್ರ ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಅಲ್ಲಿಗೆ ಕೊನೆಗೊಳ್ಳಬೇಕು. ಆದರೆ ಸೂಕ್ತ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅದು ಮುಂದುವರಿಯಲು ಸಾಧ್ಯ. ಅಂದರೆ ನೀರನ್ನು ಅತಿಶೈತ್ಯ ಗೊಳಿಸಿ 0° ಸೆಂ.ಗಿಂತ ಕೆಳಗಿನ ತಾಪಗಳಲ್ಲೂ ಘನೀಭವಿಸದಂತೆ ತಡೆಹಿಡಿಯಬಹುದೆಂದು OA' ವಕ್ರ ಸೂಚಿಸುತ್ತದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ OA' ವಕ್ರವನ್ನು ಅತಿಶೈತ್ಯಗೊಂಡ ನೀರಿನ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ ಎಂದು ಪರಿಗಣಿಸಬಹುದು. ಇದೊಂದು ಅಭದ್ರಸ್ಥಿತಿ ಎಂದು ಸೂಚಿಸಲು OA' ವಕ್ರವನ್ನು ಖಂಡರೇಖೆಯಾಗಿ ತೋರಿಸಲಾಗಿದೆ.

OB: **ಬರ್ಫದ ಕರ್ಪೂರೀಕರಣ ವಕ್ರ**—ಹಿಮ ಕವಿದ ವಾತಾವರಣದಲ್ಲಿ ಮಂಜನ್ನು ಕರಗಿಸುವಷ್ಟು ತಾಪ ಇಲ್ಲದಿದ್ದರೂ ಅದು ಕ್ರಮೇಣ ಮಾಯವಾಗುವುದನ್ನು ಕಂಡಿದ್ದೇವೆ. ಇದರಿಂದ ಬರ್ಫವೂ ಕರ್ಪೂರೀಕರಿಸಬಹುದು ; ಅದಕ್ಕೆ ಅತ್ಯಲ್ಪವಾದರೂ ಖಂಡಿತವಾಗಿಯೂ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ಇದೆ ಎಂದು ಗೊತ್ತಾಗುವುದು. ಬರ್ಫ ಮತ್ತು ನೀರಾವಿ ಯಾವ ಯಾವ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಬಲ್ಲವು ಎಂಬುದರ ಸೂಚಕವೆ OB ವಕ್ರ. ಇದು ಕೊನೆಗೊಳ್ಳುವುದು 0° ನಿ. ತಾಪದಲ್ಲಿ. ಆಗ ಬರ್ಫಕ್ಕೆ ಮಾತ್ರ ಅಸ್ತಿತ್ವ. ಇದು ಸಹ ಏಕಚರ ಮಂಡಲ ಸೂಚಕ.

OC: **ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ**—ಇದು ಬರ್ಫದ ದ್ರವನ ಬಿಂದುವಿನ ಮೇಲೆ ಒತ್ತಡದ ಪರಿಣಾಮವನ್ನು ತೋರಿಸುತ್ತದೆ. ಈ ವಕ್ರ ಒತ್ತಡ ಅಕ್ಷದ ಕಡೆಗೆ ತುಸು ಬಾಗಿರುವುದರಿಂದ ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಬರ್ಫದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ಸ್ವಲ್ಪ ಇಳಿಯುವುದೆಂದು ತಾತ್ಪರ್ಯ. ಬರ್ಫ $\rightleftharpoons$ ನೀರು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರಬೇಕಾದರೆ ಆವಶ್ಯಕವಾದ ತಾಪ ಒತ್ತಡ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ಈ ವಕ್ರದಿಂದ ತಿಳಿಯಬಹುದು.

O : **ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದು**—ಇದಕ್ಕೆ ವಿಶೇಷ ಮಹತ್ವವುಂಟು. ಮೂರು ವಕ್ರ ಗಳೂ ಇಲ್ಲಿ ಸಂಧಿಸುವುದರಿಂದ ಬರ್ಫ, ನೀರು ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಲು ಅನುಕೂಲಕರವಾದ ಏಕಮಾತ್ರ ತಾಪ (+0·0075° ಸೆಂ.) ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳನ್ನು (4·58 ಮಿ.ಮೀ.) ಇದು ನಿಗದಿಮಾಡುವುದು. ಒತ್ತಡ ಅಥವಾ ತಾಪವನ್ನು ಕೊಂಚ ಬದಲಾಯಿಸಿದರೂ ಸರಿಯೆ ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಪೈಕಿ ಒಂದು ಮಾಯವಾಗುವುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ತಾಪವನ್ನು +0·0075° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ಒತ್ತಡ ವನ್ನು ಸ್ವಲ್ಪ ಹೆಚ್ಚಿಸಿದರೆ ಮಂಡಲ ನೀರಿನ ಕ್ಷೇತ್ರಕ್ಕೆ ಸರಿಯುವುದು. ಆಗ ಬರ್ಫ ಕರಗಿ, ಆವಿ ಸಾಂದ್ರೀಕರಿಸಿ ಎರಡೂ ನೀರಾಗಿಬಿಡುತ್ತವೆ. ಒತ್ತಡ ಇಳಿಸಿದರೆ ಮಂಡಲ ಆವಿ ಕ್ಷೇತ್ರವನ್ನು ಪ್ರವೇಶಿಸುವುದರಿಂದ ಬರ್ಫ ಮತ್ತು ನೀರು ಎರಡೂ ಆವಿಯಾಗುವುವು. ಆದರೆ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳ ಸೂಕ್ತ ಹೊಂದಾಣಿಕೆಯಿಂದ ಮಂಡಲ OA, OB ಅಥವಾ OC ವಕ್ರಗಳನ್ನು ಅನುಸರಿಸುವಂತೆ ಮಾಡಿ ಮೂರರಲ್ಲಿ ಯಾವುದಾದರೂ ಎರಡು

ಅವಸ್ಥೆಗಳನ್ನು ಉಳಿಸಿಕೊಳ್ಳಲು ಅಡ್ಡಿಯಿಲ್ಲ. ಒಟ್ಟಾರೆ ಈ ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಮಂಡಲದ ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳಿಗೂ ಚ್ಯುತಿ ಬಾರದಂತೆ ತಾಪವನ್ನಾಗಲಿ ಒತ್ತಡವನ್ನಾಗಲಿ ಬದಲಾಯಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಕ್ರಿಯಾ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯ ಎಂಬುದಿಲ್ಲ. ಅಂದರೆ O ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಅಚರ.

ಜಲಮಂಡಲದ ವರ್ತನೆಯ ಸಂಕ್ಷಿಪ್ತ ವಿವರ

ನಕ್ಷೆಯ ಪ್ರಕಾರ ಮಂಡಲದ ಹೆಸರು	ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆಗಳು	ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ $F = C - P + 2$
ಕ್ಷೇತ್ರಗಳು		ಎರಡು (ದ್ವಿಚರ)
AOC — ನೀರು	ನೀರು	$F = 1 - 1 + 2 = 2$
AOB — ನೀರಾವಿ	ನೀರಾವಿ	,,
BOC — ಬರ್ಫ	ಬರ್ಫ	,,
ವಕ್ರಗಳು		ಒಂದು (ಏಕಚರ)
OA — ಆವೀಕರಣ ವಕ್ರ	ನೀರು $\rightleftharpoons$ ನೀರಾವಿ	$F = 1 - 2 + 2 = 1$
OB — ಕರ್ಪೂರೀಕರಣ ವಕ್ರ	ಬರ್ಫ $\rightleftharpoons$ ನೀರಾವಿ	,,
OC — ದ್ರವನಬಿಂದುವಿನ ವಕ್ರ	ಬರ್ಫ $\rightleftharpoons$ ನೀರು	,,
ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದು		ಸೊನ್ನೆ (ಅಚರ)
O	ಬರ್ಫ $\rightleftharpoons$ ನೀರು $\rightleftharpoons$ ನೀರಾವಿ	$F = 1 - 3 + 2 = 0$

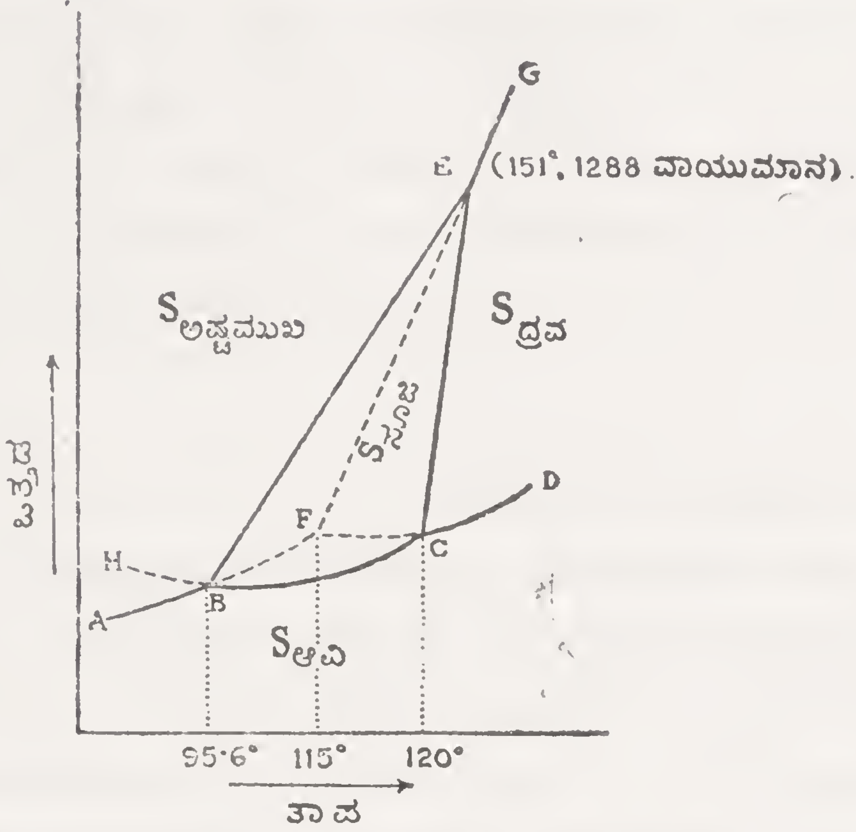
4·6 ಗಂಧಕ ಮಂಡಲ

ಈ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಇರುವುದು ಗಂಧಕ ಎಂಬ ಒಂದೇ ಕಣಜಾತಿ. ಗಂಧಕದ ಮಾಮೂಲು ಅವಸ್ಥೆಗಳು ನಾಲ್ಕು: ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ (S_R), ಸೂಜಿಗಂಧಕ (S_M), ದ್ರವಗಂಧಕ (S_L) ಮತ್ತು ಗಂಧಕದ ಆವಿ (S_V). ಈ ನಾಲ್ಕು ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನೂ S ಎಂಬ ಸಂಕೇತದಿಂದ ಸೂಚಿಸಲು ಸಾಧ್ಯವಾದ್ದರಿಂದ ಇದು ಏಕಘಟಕ ಮಂಡಲ. ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಋಣಾತ್ಮಕ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕಕ್ಕೆ

$$F = 1 - 4 + 2 = -1$$

ಅರ್ಥವಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ನಾಲ್ಕು ಅವಸ್ಥೆಗಳೂ ಒಂದೆಡೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಲಾರವು. ಅಂದರೆ ನಾಲ್ಕು ವಕ್ರಗಳು ಒಂದೆಡೆ ಸಂಧಿಸುವಂತಿಲ್ಲ. ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದುಗಳು ಇರಬಹುದೆ

ವಿನಾ ಚತುರ್ಗುಣಿ ಬಿಂದುಗಳಿಗೆ (quadruple points) ಅವಕಾಶವಿಲ್ಲ. ಈ ಅಂಶ ಗಂಧಕದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆಯಿಂದ (ಚಿತ್ರ 4·2) ವಿದಿತ. ಜಲಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆ



ಚಿತ್ರ 4.2 : ಗಂಧಕ ಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆ (ಪ್ರಮಾಣಬದ್ಧವಾಗಿಲ್ಲ)

ಯಂತೆ ಇದು ಸಹ P–T ನಕ್ಷೆಯೆ. ಏಕೆಂದರೆ ಇವೆರಡೂ ಏಕ ಘಟಕ ಮಂಡಲಗಳು. ಆದ್ದರಿಂದ ಮಂಡಲದ ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನು ಬದಲಾಯಿಸುವ ಪ್ರಶ್ನೆಯೆ ಏಳದು.

4·7 ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪ

95·6° ಸೆಂ. ತಾಪದಲ್ಲಿ ಗಂಧಕದ ಸ್ಫಟಿಕ ರೂಪಗಳಾದ ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಮತ್ತು ಸೂಜಿಗಂಧಕಗಳು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುವು. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದು ಅವುಗಳ ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪ (transition temperature). ಇದಕ್ಕಿಂತ ಕೆಳಗಿನ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ S_R ಮಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾದುದರಿಂದ S_M ಕ್ರಮೇಣ S_R ರೂಪ ತಾಳುವುದು.

ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪ ದ್ರವನ ಬಿಂದುವಿನಷ್ಟೆ ನಿಷ್ಕೃಷ್ಟವಾದುದು. ಎರಡೂ ಒತ್ತಡದಿಂದ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗುತ್ತವೆ. ಆದರೆ ಒಂದು ವ್ಯತ್ಯಾಸ. ದ್ರವನ ಹಠಾತ್ತನೆ ನಡೆಯುವ ಕ್ರಿಯೆ. ಸ್ಫಟಿಕ ರೂಪಗಳ ನಡುವೆ ಸಂಕ್ರಮಣವಾಗುವುದು ಕ್ರಮೇಣ ಮತ್ತು ನಿಧಾನ. ರೂಪಾಂತರಕ್ಕೆ ಸಾಕಷ್ಟು ಅವಕಾಶಕೊಡದೆ ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕವನ್ನು ಕ್ಷಿಪ್ರವಾಗಿ ಕಾಯಿಸುತ್ತಾ ನಡೆದರೆ ಅದರ ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪ ದಾಟಿಹೋದರೂ ಅದರ ದ್ರವನ ಬಿಂದುವಿನ ತನಕ (115° ಸೆಂ.) ಅದನ್ನು ಉಳಿಸಿಕೊಳ್ಳಲು ಸಾಧ್ಯ. ಆದರೆ 95·6° — 115° ಸೆಂ. ತಾಪಮಿತಿಯಲ್ಲಿ S_R ಅಪೃಥ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿರುವುದು.

4·8 ಸಂಕ್ಷೆಪ್ತ ವಿವರಣೆ

ಕ್ಷೇತ್ರಗಳು (ದ್ವಿಚರ ಮಂಡಲಗಳು) : ಜಲ ಮಂಡಲದಂತೆ ಇಲ್ಲೂ ಕ್ಷೇತ್ರಗಳಲ್ಲಿ ಏಕಾವಸ್ಥೆಗಳು ಮಾತ್ರ ಅಂದರೆ ಗಂಧಕದ ಒಂದೊಂದೆ ರೂಪಗಳು ಆಯಾ ಪ್ರದೇಶಗಳಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿ ಇರಬಲ್ಲವು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ *ABEG* ಎಲ್ಲೆಯುಳ್ಳ ಕ್ಷೇತ್ರದಲ್ಲಿ S_R, ಮತ್ತು *GECD* ಗೆ ಸೀಮಿತವಾದ ಕ್ಷೇತ್ರದಲ್ಲಿ S_L ಮತ್ತು *ABCD* ಎಲ್ಲೆಯಡಿಯಲ್ಲಿರುವ ಪ್ರದೇಶದಲ್ಲಿ S_V ಮಾತ್ರ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುವು. S_M ಸ್ಥಿರವಾಗಿರಬಲ್ಲ *BEC* ಪ್ರದೇಶ ಕಿರಿದು. ಈ ಎಲ್ಲೆಯಿಂದಾಚೆ ಅದು ಅಸ್ಥಿರ ಅಥವಾ ಇದ್ದರೂ ಅದೃಢ.

ವಕ್ರಗಳು (ಏಕಚರ ಮಂಡಲಗಳು)

1 *AB* – **ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ :** ಈ ವಕ್ರದ ಬಿಂದುಗಳು ಸೂಚಿಸುವ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ ಆವಿಯೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುತ್ತದೆ. ಮಂಡಲದ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 1. ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡವನ್ನು 50° ಸೆಂ. ಮೇಲಿನ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಅಳೆಯಬಹುದಾದುದರಿಂದ *A* ಬಿಂದು 50° ಸೆಂ. ಸೂಚಿಸುವುದೆಂದು ಇಂಗಿತ. *B* ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಮತ್ತು ಸೂಜಿ ಗಂಧಕಗಳ ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪ (95·6° ಸೆಂ.) *BF* ವಕ್ರ ತಪ್ತಾತೀತ (superheated) ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ಅದೃಢ ಸ್ಥಿತಿಯನ್ನು ಸೂಚಿಸುವುದು. *F* ಅದರ ದ್ರವನಬಿಂದು (115° ಸೆಂ.).

2 *BC*–**ಸೂಜಿ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ :** ಇದರ ಬಿಂದುಗಳು ಸೂಚಿಸುವ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಸೂಜಿಗಂಧಕ ಆವಿಯೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದು. ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 1. *B* ಬಿಂದು ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ, ಸೂಜಿಗಂಧಕದ ಆವಿ ಕ್ಷೇತ್ರಗಳಿಗೆ ಸಾಮಾನ್ಯ (common). ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದು ನಿಗದಿಮಾಡುವ ತಾಪ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಅವು ಮೂರೂ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುವು. ಅಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಅಚರ.

ವಕ್ರ ತುದಿಬಿಂದು *C* ಸೂಜಿಗಂಧಕದ ದ್ರವನಬಿಂದು (120° ಸೆಂ.) *CB* ವಕ್ರವನ್ನು ವಿಸ್ತರಿಸಿದರೆ *BH* ಖಂಡರೇಖೆ ದೊರೆಯುವುದು. ಇದನ್ನು ಅದೃಢ ಸೂಜಿ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ ಎನ್ನಬಹುದು. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಅದೃಢಾವಸ್ಥೆಯ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ಸ್ಥಿರಾವಸ್ಥೆಯ ಆವಿಯೊತ್ತಡಕ್ಕಿಂತ ಹೆಚ್ಚಾಗಿರುವುದು ಗಮನಾರ್ಹ.

3 *CD*–**ದ್ರವಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ :** ಇದಕ್ಕೆ ಅನುಸಾರವಾದ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ದ್ರವಗಂಧಕ ಆವಿಯೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ

ವಕ್ರಕ್ಕೆ ಈ ಹೆಸರು. ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 1. C ಬಿಂದು ಸೂಜಿಗಂಧಕ, ದ್ರವಗಂಧಕ ಮತ್ತು ಗಂಧಕದ ಆವಿ ಕ್ಷೇತ್ರಗಳಿಗೆ ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿರುವುದರಿಂದ ಅದು ನಿಗದಿಮಾಡುವ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಈ ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳೂ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುತ್ತವೆ. ಅಂದರೆ C ಸಹ ಒಂದು ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದು. ಅಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಅಚರ. ವಕ್ರ D ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಕೊನೆಗೊಂಡಿದೆ. ಅದು ದ್ರವಗಂಧಕದ ಸಂಧಿಸ್ಥ ತಾಪ. ಅಲ್ಲಿಂದಾಚೆ ಗಂಧಕದ ಆವಿ ಮಾತ್ರ ಇರಬಲ್ಲದು. DC ವಕ್ರದ ವಿಸ್ತರಣೆಯೆ CF ವಕ್ರ. ಇದು ಅದೃಢ ದ್ರವಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ.

4 CE – **ಸೂಜಿಗಂಧಕದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ:** ಇದು ಒತ್ತಡ ಅಕ್ಷದ ಬಲಕ್ಕೆ ಬಾಗಿರುವುದರಿಂದ ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಸೂಜಿಗಂಧಕದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ಏರುವುದು ಎಂದು ಇಂಗಿತ. ಈ ವಕ್ರದ ಬಿಂದುಗಳು ಸೂಚಿಸುವ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಸೂಜಿಗಂಧಕ ದ್ರವಗಂಧಕದೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುತ್ತದೆ. ಯಥಾಪ್ರಕಾರ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 1.

5 EG – **ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ:** ಇದಕ್ಕೆ ಅನುಸಾರವಾದ ತಾಪ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ ದ್ರವಗಂಧಕದೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದು. ಇಲ್ಲೂ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 1. E ಸಹ ಒಂದು ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದು. ಅದು ನಿಗದಿಗೊಳಿಸುವ ತಾಪ (151° ಸೆಂ.) ಮತ್ತು ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ (1288 ವಾಯುಮಾನಗಳು) ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ, ಸೂಜಿಗಂಧಕ ಮತ್ತು ದ್ರವಗಂಧಕಗಳು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುವು. ಇಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಅಚರ.

GE ವಕ್ರದ ವಿಸ್ತರಣೆಯೆ EF. ಇದು ವಾಸ್ತವವಾಗಿ ಅದೃಢ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿರುವ ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ. ಮಾಮೂಲಿನಂತೆ ಅದನ್ನು ಖಂಡರೇಖೆಯಾಗಿ ತೋರಿಸಲಾಗಿದೆ. F ಅದರ ದ್ರವನ ಬಿಂದು. ಇದೂ ಒಂದು ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದುವೆ. ಅದು ನಿಗದಿಮಾಡುವ ತಾಪ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ ಮತ್ತು ದ್ರವಗಂಧಕಗಳು ಅದೃಢ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿದ್ದರೂ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುವು. ಆದ್ದರಿಂದ F ಅದೃಢ ತ್ರಿಗುಣಿಬಿಂದು.

6 BE – **ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ವಕ್ರ:** ಇದರಲ್ಲಿಯ ಬಿಂದುಗಳಿಗೆ ಅನುಗುಣವಾದ ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ ಸೂಜಿ ಗಂಧಕದೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುತ್ತದೆ. ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಅನ್ವಯ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 1. ವಕ್ರ ಒತ್ತಡ ಅಕ್ಷದಿಂದ ಬಲಕ್ಕೆ ಬಾಗಿದೆ. ಇದರಿಂದ ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪವೂ ಹೆಚ್ಚುವುದು ಎಂದು ತಾತ್ಪರ್ಯ.

$S_R \rightleftharpoons S_M$ ಸಂಕ್ರಮಣ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಗಂಧಕದ ಸಾಂದ್ರತೆ ಇಳಿಯುವುದು (ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ಸಾಂದ್ರತೆ = 2·04 ಗ್ರಾಂ/ಮಿ.ಲೀ., ಸೂಜಿ ಗಂಧಕದ ಸಾಂದ್ರತೆ

= 1·9 ಗ್ರಾಂ/ಮಿ.ಲೀ.). ಅಂದರೆ ಗಾತ್ರ ಹೆಚ್ಚುವುದು. ಉಷ್ಣ ಹೀರಲ್ಪಡುವುದು. ಲ ಷಟಲಿಯೆಯ ತತ್ತ್ವದ ಪ್ರಕಾರ ಮಂಡಲದ ಮೇಲೆ ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿಸಿದರೆ ಅದರ ಪ್ರಭಾವದಿಂದ ತಪ್ಪಿಸಿಕೊಳ್ಳಲು ಅದು ಹವಣಿಸುವುದಷ್ಟೆ. ತನ್ನ ಗಾತ್ರ ತಗ್ಗಿಸಿಕೊಂಡರೆ ಮಾತ್ರ ಇದು ಸಾಧ್ಯ. ಅದರ ಸಲುವಾಗಿ ಸಮತೋಲನ $S_M \rightarrow S_R$ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ಹೊರಳುವುದು. ಆಗ ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವುದರಿಂದ ತಾಪ ಏರುವುದು ಅನಿವಾರ್ಯ.

ವಿ.ಸೂ.: ದ್ರವ ಗಂಧಕವನ್ನು ಕಾಯಿಸಿದಾಗ ಕಾಣಬರುವ ಸ್ನಿಗ್ಧತೆ ಮತ್ತು ಬಣ್ಣ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳಿಗೆ ಈ ಅವಸ್ಥಾಂತರಗಳು ಕಾರಣವಲ್ಲ. ಗಂಧಕದ ಉಂಗುರ ರಚನೆ ಬಿಚ್ಚಿಕೊಂಡು ಅಣುಸರಣಿಗಳ ಉದ್ದ ಹೆಚ್ಚಿ ಆ ಸರಣಿಗಳು ಹೆಣೆದುಕೊಳ್ಳುವುದರಿಂದ ದ್ರವಗಂಧಕದ ಸ್ನಿಗ್ಧತೆ ಹೆಚ್ಚುವುದೆಂದೂ, ಬಣ್ಣ ಬದಲಾವಣೆಗೆ ಅಣುಗತ ಇಲೆಕ್ಟ್ರಾನ್‌ಗಳ ಉದ್ರಿಕ್ತ ಸ್ಥಿತಿ ಕಾರಣವೆಂದೂ ಸಂಶೋಧನೆಗಳಿಂದ ಗೊತ್ತಾಗಿದೆ.

ಇದುವರೆಗೆ ಚರ್ಚಿಸಲಾದ ಅಂಶಗಳೆಲ್ಲ ಮುಂದಿನ ಪಟ್ಟಿಯಲ್ಲಿ ಕ್ರೋಡೀಕೃತವಾಗಿವೆ. ಅದೃಢ ಮಂಡಲಗಳನ್ನು ಆವರಣ ಚಿಹ್ನೆಯೊಳಗೆ ಸೂಚಿಸಲಾಗಿದೆ.

ನಕ್ಷೆಯ ಪ್ರಕಾರ ಮಂಡಲದ ಹೆಸರು	ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆಗಳು	ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ $F = C - P + 2$
ಕ್ಷೇತ್ರಗಳು		
ABEG – ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕ	S_R	ಎರಡು (ದ್ವಿಚರ) $F=1-1+2=2$
GECD – ದ್ರವ ಗಂಧಕ	S_L	,,
ABCD – ಗಂಧಕದ ಆವಿ	S_V	,,
BEC – ಸೂಜಿ ಗಂಧಕ	S_M	,,
ವಕ್ರಗಳು		
AB (BF) – ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ	$S_R \rightleftharpoons S_V$	ಒಂದು (ಏಕಚರ) $F=1-2+2=1$
BC (BH) – ಸೂಜಿ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ	$S_M \rightleftharpoons S_V$	,,

ನಕ್ಷೆಯ ಪ್ರಕಾರ ಮಂಡಲದ ಹೆಸರು	ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆಗಳು	ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ $F = C - P + 2$
$CD\ (CF)$ – ದ್ರವ ಗಂಧಕದ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ವಕ್ರ	$S_L \rightleftharpoons S_V$	ಒಂದು (ಏಕಚರ) $F=1-2+2=1$
$EG\ (EF)$ – ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಗಂಧಕದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ	$S_R \rightleftharpoons S_L$	,,
BE – ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ವಕ್ರ	$S_R \rightleftharpoons S_M$	,,
CE – ಸೂಜಿ ಗಂಧಕದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ	$S_M \rightleftharpoons S_L$	,,
ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದುಗಳು		
B	$S_R \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_V$	ಸೊನ್ನೆ (ಅಚರ) $F=1-3+2=0$
C	$S_M \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$	,,
E	$S_R \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_L$	,,
(F)	$S_R \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$	,,

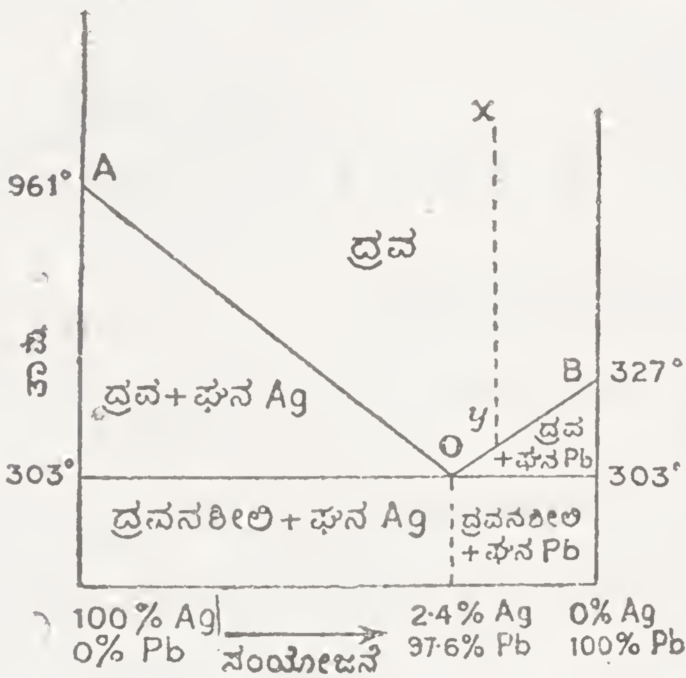
4.9 ದ್ವಿಘಟಕ ಮಂಡಲಗಳು

ಇವುಗಳಲ್ಲಿಯ ಎರಡು ಘಟಕಗಳೂ ಒಂದೇ ಅವಸ್ಥೆಯಲ್ಲಿದ್ದಾಗ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ $F=2-1+2=3$. ಆದ್ದರಿಂದ ಇಂಥ ಮಂಡಲಗಳ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ಅವಸ್ಥೆಯ ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನು ಸ್ವತಂತ್ರವಾಗಿ ಬದಲಾಯಿಸಬಹುದು. ಸಮತೋಲನ ಮೂರು ಚಲಪರಿಮಾಣಗಳಿಂದ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗುವುದರಿಂದ ಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆಯನ್ನು ಚಿತ್ರಿಸುವುದು ಕಷ್ಟ. ಪರಸ್ಪರ ಲಂಬವಾಗಿರುವ ಮೂರು ಅಕ್ಷಗಳ ಮೇಲೆ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ಸಂಯೋಜನೆಗಳನ್ನು ಗುರುತಿಸಿಕೊಂಡು ಮಂಡಲದ ಘನ ವಿನ್ಯಾಸವುಳ್ಳ ಸಮತೋಲನ ನಕ್ಷೆಯನ್ನು ರಚಿಸಬೇಕಾಗುವುದು. ಇದು ವ್ಯಾವಹಾರಿಕ ವಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಯಾವುದಾದರೂ ಎರಡು ಚಲಪರಿಮಾಣಗಳನ್ನು ಆಯ್ಕೆಮಾಡಿ,

ಮೂರನೆಯದು ಸ್ಥಿರವೆಂದು ಭಾವಿಸಿ, ಸರಳವಾದ ಸಮತಲ ಅವಸ್ಥಾನಕ್ಷೆ ರೂಪಿಸುವುದು ವಾಡಿಕೆ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ತಾಪ–ಒತ್ತಡ (P–T) ನಕ್ಷೆಗಳು, ತಾಪ–ಸಂಯೋಜನೆ (T–C) ನಕ್ಷೆಗಳು ಮತ್ತು ಒತ್ತಡ–ಸಂಯೋಜನೆ (P–C) ನಕ್ಷೆಗಳು ಬಳಕೆಯಲ್ಲಿವೆ. ಈಗ ಕೆಲವು ಸರಳ ದ್ವಿಘಟಕ ಮಂಡಲಗಳನ್ನು ಪರಿಶೀಲಿಸಲಾಗುವುದು.

4·10 ಬೆಳ್ಳಿ–ಸೀಸ ಮಂಡಲ

ದ್ರವಿತ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಬೆಳ್ಳಿ ಮತ್ತು ಸೀಸಗಳು ಎಲ್ಲ ಪ್ರಮಾಣಗಳಲ್ಲೂ ಬೆರೆತು ಸಜಾತೀಯವಾದ ದ್ರಾವಣವನ್ನು ಕೊಡುತ್ತವೆ. ಈ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಬಹುದಾದ ನಾಲ್ಕು ಅವಸ್ಥೆಗಳು ಅಂದರೆ ಬೆಳ್ಳಿಯ ಘನ, ಸೀಸದ ಘನ, ಬೆಳ್ಳಿ–ಸೀಸ ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ. ನಿಸ್ಸಂಶಯವಾಗಿ ಇದೊಂದು ದ್ವಿಘಟಕ ಮಂಡಲ. ಏಕೆಂದರೆ ಮಂಡಲದ ಎಲ್ಲ ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನೂ ವರ್ಣಿಸಲು Ag ಮತ್ತು Pb ಎಂಬ ಎರಡು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕಣಜಾತಿಗಳಾದರೆ ಸಾಕು. ಎರಡು ಲೋಹಗಳ ಕುದಿಬಿಂದುಗಳೂ ಬಹು ಎತ್ತರದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಅನಿಲಾವಸ್ಥೆ ಇಲ್ಲವೆಂದೆ ಭಾವಿಸಲು ಅಡ್ಡಿಯಿಲ್ಲ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಸಮತೋಲನ ಒತ್ತಡದಿಂದ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗದು. ಉಳಿದ ಎರಡು ಚಲಪರಿಮಾಣಗಳಾದ ತಾಪ ಮತ್ತು ಸಂಯೋಜನೆಗಳನ್ನು ಪರಿಗಣಿಸಿದರೆ ಸಾಕು. ಮಂಡಲದ T–C ನಕ್ಷೆಯನ್ನು ಇಲ್ಲಿ ಕೊಡಲಾಗಿದೆ (ಚಿತ್ರ 4·3). ನಕ್ಷೆಯಲ್ಲಿ ಇರುವುದು AO ಮತ್ತು OB ಎರಡೇ ವಕ್ರಗಳು. AO ವಕ್ರ ಶುದ್ಧದ್ರವ ಬೆಳ್ಳಿಗೆ ಸೀಸವನ್ನು ಕ್ರಮೇಣ ಸೇರಿಸುವುದರಿಂದ ಬೆಳ್ಳಿಯ



ಚಿತ್ರ 4.3 : ಬೆಳ್ಳಿ-ಸೀಸ ಮಂಡಲದ T-C ನಕ್ಷೆ (ಪ್ರಮಾಣಬದ್ಧವಾಗಿಲ್ಲ)

ದ್ರವನ ಬಿಂದುವಿನ ಮೇಲೆ ಉಂಟಾಗುವ ಪರಿಣಾಮವನ್ನು ತೋರಿಸುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದು **ಬೆಳ್ಳಿಯ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ** ಎಂದಾಯಿತು. ಹಾಗೆಯೆ ಶುದ್ಧದ್ರವ ಸೀಸಕ್ಕೆ ಬೆಳ್ಳಿಯನ್ನು ಕ್ರಮೇಣ ಕೂಡಿಸಿದರೆ ಸೀಸದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ಹೇಗೆ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗುವುದು ಎಂಬುದನ್ನು BO ವಕ್ರ ಸೂಚಿಸುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದನ್ನು **ಸೀಸದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ** ಎಂದು ಹೆಸರಿಸುವುದು ಉಚಿತವಾಗಿದೆ.

ನಕ್ಷೆಯ ವಿವರಣೆ

AO **ವಕ್ರ:** *A* ಶುದ್ಧ ಬೆಳ್ಳಿಯ ದ್ರವನ ಬಿಂದು (961° ಸೆಂ.). ಇಲ್ಲಿ ಶುದ್ಧ ಬೆಳ್ಳಿಯ ಘನ, ಅದರ ದ್ರವ ಮತ್ತು ಆವಿಗಳು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ಇದಕ್ಕೆ ಸೀಸವನ್ನು ನಿರಂತರವಾಗಿ ಕೂಡಿಸುತ್ತ ಬಂದರೆ ಬೆಳ್ಳಿಯ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ಇಳಿಯುತ್ತಾ ಹೋಗಿ *O* ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗುವುದು. ಇಲ್ಲಿ ದ್ರವ ಬೆಳ್ಳಿ ಸೀಸದಿಂದ ಪರ್ಯಾಪ್ತವಾಗಿದೆ. ಇನ್ನಷ್ಟು ಸೀಸವನ್ನು ಸೇರಿಸಿದರೆ ಅದು ಪ್ರತ್ಯೇಕ ಪದರವಾಗಿ ಉಳಿದುಬಿಡುವುದು. *AO* ವಕ್ರದ ಎಲ್ಲ ಬಿಂದುಗಳಲ್ಲಿ ಬೆಳ್ಳಿಯ ಘನ, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ $F = 2 - 3 + 2 = 1$. ಮಂಡಲ ಏಕಚರ.

BO **ವಕ್ರ:** *B* ಶುದ್ಧ ಸೀಸದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು (327° ಸೆಂ.). ಅಲ್ಲಿ ಶುದ್ಧ ಸೀಸದ ಘನ, ಅದರ ದ್ರವ ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ಇದಕ್ಕೆ ಬೆಳ್ಳಿಯನ್ನು ನಿರಂತರವಾಗಿ ಸೇರಿಸುತ್ತ ನಡೆದರೆ ಸೀಸದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ಕ್ರಮೇಣ ಇಳಿದು *O* ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರಗೊಳ್ಳುವುದು. ಇಲ್ಲಿ ದ್ರವ ಸೀಸ ಬೆಳ್ಳಿಯಿಂದ ಪರ್ಯಾಪ್ತವಾಗಿದೆ. ಈ ಹಂತದಲ್ಲಿ ಇನ್ನಷ್ಟು ಬೆಳ್ಳಿಯನ್ನು ಸೇರಿಸಿದ್ದೆ ಆದರೆ ಅದು ನಿರೀಕ್ಷಿಸಿದಂತೆ ಬೇರೆ ಪದರವಾಗಿ ನಿಲ್ಲುವುದು. *BO* ವಕ್ರದ ಎಲ್ಲ ಬಿಂದುಗಳಲ್ಲಿ ಸೀಸದ ಘನ, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಇದೂ ಒಂದು ಏಕಚರ ಮಂಡಲ.

ಎರಡು ವಕ್ರಗಳ ಸಂಧಿಸ್ಥಳ *O*. ಇಲ್ಲಿ ಬೆಳ್ಳಿಯ ಘನ, ಸೀಸದ ಘನ, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಎಂಬ ನಾಲ್ಕು ಅವಸ್ಥೆಗಳು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ($F = 2 - 4 + 2 = 0$). ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ ಸೊನ್ನೆ, ಅಂದರೆ ಮಂಡಲ ಅಚರ. *O* ಬಿಂದು *A* ಮತ್ತು *B* ಬಿಂದುಗಳಿಗಿಂತ ಕೆಳಗಿದೆ. ಅದು ಸೂಚಿಸುವ ತಾಪ 303° ಸೆಂ., ಸಂಯೋಜನೆ 2·4% Ag ಮತ್ತು 97·6% Pb. ಅಂದರೆ ಈ ಸಂಯೋಜನೆಯುಳ್ಳ ಬೆಳ್ಳಿ-ಸೀಸ ಮಿಶ್ರಲೋಹದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು (303° ಸೆಂ.) ಶುದ್ಧ ಬೆಳ್ಳಿಯ ದ್ರವನ ಬಿಂದು (961° ಸೆಂ.) ಮತ್ತು ಶುದ್ಧ ಸೀಸದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು (327° ಸೆಂ.) ಗಳಿಗಿಂತ ಕೆಳಗೆ. ಶುದ್ಧ ಲೋಹಗಳಿಗಿಂತ ಈ ಮಿಶ್ರಲೋಹ ಹೆಚ್ಚು ಸರಾಗವಾಗಿ ದ್ರವಿಸುವುದು ಎಂದು ತಾತ್ಪರ್ಯ. ಆದ್ದರಿಂದಲೆ *O* ಬಿಂದುವನ್ನು **ದ್ರವನಶೀಲ ಬಿಂದು** (eutectic point), ಅದು ಸೂಚಿಸುವ ತಾಪವನ್ನು **ದ್ರವನಶೀಲ ತಾಪ** (eutectic temperature) ಮತ್ತು ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನು **ದ್ರವನಶೀಲ ಸಂಯೋಜನೆ** (eutectic composition) ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಿದ್ದಾರೆ. ಗ್ರೀಕ್ ಭಾಷೆಯಲ್ಲಿ *eutectos* ಎಂದರೆ ಸುಲಭ ದ್ರವಿ ಎಂದರ್ಥ.

ರಜತಾನ್ವಿತ ಸೀಸದಿಂದ (argentiferous lead) ಬೆಳ್ಳಿಯನ್ನು ಸಂಪಾದಿಸಲು ರೂಪಿತವಾಗಿರುವ ಪ್ಯಾಟಿನ್‌ಸನ್ ವಿಧಾನಕ್ಕೆ ಈ ತತ್ತ್ವವೆ ಆಧಾರ. ಚಿತ್ರ 4·3 ರಲ್ಲಿ x ಬಿಂದುವಿನಿಂದ ಸೂಚಿತ ಸಂಯೋಜನೆಯುಳ್ಳ ರಜತಾನ್ವಿತ ಸೀಸವಿದೆ ಎನ್ನೋಣ. ಅದನ್ನು ದ್ರವಿಸಿ ತಣಿಸುತ್ತಾ ಬಂದರೆ ಮಂಡಲ xy ರೇಖೆಯನ್ನು ಅನುಸರಿಸುವುದು. ಅಲ್ಲಿಯವರೆಗೆ ಸಂಯೋಜನೆಯಲ್ಲಿ ಏನೂ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗದು. y ಬಿಂದು ತಲಪಿದ ಅನಂತರ ಮಂಡಲ yO ಮಾರ್ಗ ಹಿಡಿದಾಗ ಸೀಸ ಕೊಂಚ ಕೊಂಚವಾಗಿ ಹೊರಬೀಳುವುದು. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಹಿಂದೆ ಉಳಿಯುವ ಮಿಶ್ರಣದಲ್ಲಿ ಬೆಳ್ಳಿಯ ಪ್ರಮಾಣ ಏರುತ್ತಾ ಹೋಗುವುದು. ಈ ಪರಿಸ್ಥಿತಿ O ಬಿಂದುವಿನ ತನಕ ಮುಂದುವರಿದು ಅಲ್ಲಿ ಸಂಯೋಜನೆ ಸ್ಥಿರವಾಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಪ್ಯಾಟಿನ್‌ಸನ್ ವಿಧಾನದಿಂದ 2·4% ಬೆಳ್ಳಿಯುಳ್ಳ ರಜತಾನ್ವಿತ ಸೀಸವನ್ನು ಮಾತ್ರ ಪಡೆಯಲು ಸಾಧ್ಯ. ಇದನ್ನು ಕ್ಯುಪೆಲೇಷನ್ ವಿಧಿಗೆ ಗುರಿಪಡಿಸಿ ಶುದ್ಧ ಬೆಳ್ಳಿಯನ್ನು ಸಂಪಾದಿಸುತ್ತಾರೆ.

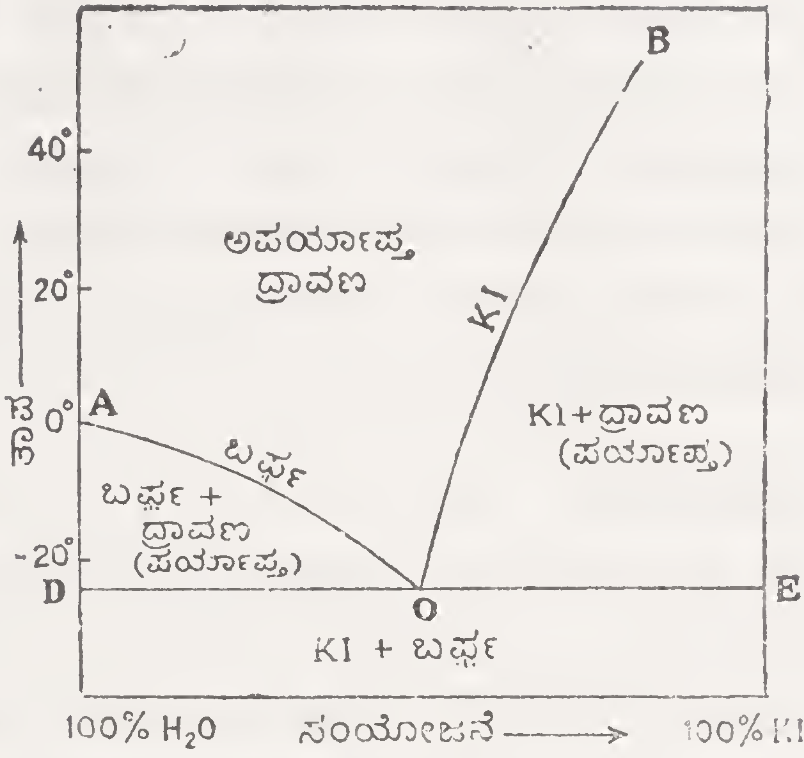
4·11 ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್–ನೀರು ಮಂಡಲ

ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್ ಜಲಸಂಯುಕ್ತಗಳನ್ನು ಕೊಡದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್ ಘನ, ಬರ್ಫ, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಎಂಬ ನಾಲ್ಕು ಅವಸ್ಥೆಗಳಿಗೆ ಮಾತ್ರ ಅವಕಾಶ. ಈ ಅವಸ್ಥೆಗಳ ಸಂಯೋಜನೆಯ ನಿಕರ ವರ್ಣನೆಗೆ KI ಮತ್ತು H_2O ಎಂಬ ಎರಡು ಅಂಗವಸ್ತುಗಳು ಸಾಕು. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಇದು **ದ್ವಿಘಟಕ ಮಂಡಲ.** ಇದರ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ದ್ರಾವಣದ ಸಾರತೆಗಳನ್ನು ಇಷ್ಟಾನುಸಾರ ಬದಲಾಯಿಸಬಹುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಮಂಡಲದ **ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 3.** ಈ ಮಂಡಲದ ಒತ್ತಡ 1 ವಾಯುಮಾನದಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದೆ ಎಂದು ಭಾವಿಸಿ ಅದರ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆಯನ್ನು (ಚಿತ್ರ 4·4) ರಚಿಸಲಾಗಿದೆ.

ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್ ಸೇರಿಸುತ್ತಾ ಹೋಗುವುದರಿಂದ ನೀರಿನ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದುವಿನ ಮೇಲೆ ಉಂಟಾಗುವ ಪರಿಣಾಮವನ್ನು AO ವಕ್ರವೂ ತಾಪ ಏರಿದಂತೆ ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಇರಬಹುದಾದ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು OB ವಕ್ರವೂ ಸೂಚಿಸುವುದರಿಂದ ಅವುಗಳನ್ನು ಕ್ರಮವಾಗಿ **ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ** ಮತ್ತು **ದ್ರಾವಣತೆಯ ವಕ್ರ** ಎನ್ನುವರು. AO ಮತ್ತು OB ವಕ್ರಗಳ ಮೇಲಿನ ಪ್ರದೇಶದಲ್ಲಿ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನ ಜಲೀಯ ದ್ರಾವಣ ಮಾತ್ರ ಸ್ಥಿರ.

ನಕ್ಷೆಯ ವಿವರಣೆ

AO **ವಕ್ರ :** ಸಾಮಾನ್ಯ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ನೀರಿನ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು A (0° ಸೆಂ. ತಾಪ). ಇಲ್ಲಿ ಬರ್ಫ, ನೀರು ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ಇದಕ್ಕೆ ಸ್ವಲ್ಪ ಸ್ವಲ್ಪ



ಚಿತ್ರ 4.4 : ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌–ನೀರು ಮಂಡಲದ T–C ನಕ್ಷೆ (ಪ್ರಮಾಣಬದ್ಧವಾಗಿಲ್ಲ)

ವಾಗಿ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡನ್ನು ಸೇರಿಸುತ್ತಾ ಬಂದರೆ ನೀರಿನ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು AO ರೇಖೆಯನ್ನು ಅನುಸರಿಸಿ ಇಳಿಯುತ್ತಾ ಹೋಗುವುದು. O ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ದ್ರಾವಣ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನಿಂದ ಪರ್ಯಾಪ್ತಗೊಂಡಿದೆ. ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು ಇನ್ನೂ ಇಳಿಯಲಾರದೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದೆ. ಈ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಇನ್ನಷ್ಟು ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್ ಹಾಕಿದರೆ ಅದು ವಿಲೀನವಾಗದೆ ಉಳಿಯುವುದು. ಈ ವಕ್ರದ ಎಲ್ಲ ಬಿಂದುಗಳಲ್ಲಿ ಬರ್ಫ, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ ಒಂದು ($F=2-3+2=1$).

OB **ವಕ್ರ :** ಇದು ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್ ಘನ–ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣ ಆವಿ ಮಂಡಲದ ಮೇಲೆ ತಾಪದ ಪ್ರಭಾವವನ್ನು ಸೂಚಿಸುವುದು. ಇದನ್ನು ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನ ದ್ರಾವಣತೆಯ ವಕ್ರವೆಂದರೆ ಬಾಧಕವಿಲ್ಲ. ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ($F=2-3+2=1$) ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ 1. ಈ ವಕ್ರ 100% KI ಅಕ್ಷವನ್ನು ಮುಟ್ಟುವಂತಿಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣದ ಕುದಿಬಿಂದುವಿನಲ್ಲೆ ಅದರ ಅಂತ್ಯವಷ್ಟೆ! ಆದ್ದರಿಂದ B ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣದ ಕುದಿಬಿಂದು. ಇಲ್ಲಿ ತಾಪ ಮತ್ತು ದ್ರಾವಣತೆಗಳೆರಡೂ ಸ್ಥಿರ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ಇಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಅಚರ. B ಬಿಂದುವನ್ನು ಇನ್ನೂ ಮೇಲಕ್ಕೆ ವಿಸ್ತರಿಸುವುದಾದರೆ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನ ದ್ರವನ ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಅದು ಕೊನೆಗೊಳ್ಳಲೆಬೇಕು.

ವಾಸ್ತವವಾಗಿ *O* ಒಂದು ದ್ರವನಶೀಲ ಬಿಂದುವೆ. ಆದರೆ ಒಂದು ಲವಣ ಮತ್ತು ನೀರು ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ಅದನ್ನು **ಕ್ರಯೊಹೈಡ್ರಿಕ ಬಿಂದು** ಎನ್ನುವುದು ರೂಢಿ. ಇಲ್ಲಿ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್ ಘನ, ಬರ್ಫ, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಇದೊಂದು **ಚತುರ್ಗುಣಿ ಬಿಂದು** (quadruple point). ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ ಸೊನ್ನೆಯಾದ್ದರಿಂದ ($F=2-4+2=0$) ಇಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಅಚರ.

4·12 ಶೈತ್ಯ ಮಿಶ್ರಣಗಳು

ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್–ನೀರು ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಅನ್ವಯಿಸಿದ ವಾದವೆ ಶೈತ್ಯ ಮಿಶ್ರಣಗಳ ತಯಾರಿಕೆಗೆ ಆಧಾರ. ದ್ರವಿಸುತ್ತಿರುವ ಬರ್ಫಕ್ಕೆ ಒಂದು ಲವಣವನ್ನು—ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್—ಕೂಡಿಸಿದರೆ ಮಂಡಲ *AO* ವಕ್ರವನ್ನು ಅನುಸರಿಸಿ ಕ್ರಯೊಹೈಡ್ರಿಕ ಬಿಂದುವಾದ *O* ಅನ್ನು ತಲಪಿದಾಗ ಅದರ ತಾಪ ಕನಿಷ್ಠವಾಗಿರುವುದು. ಲವಣದ ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣಕ್ಕೆ ಬರ್ಫ ಸೇರಿಸುತ್ತಾ ಬಂದರೂ ಮಂಡಲ *BO* ಮಾರ್ಗವಾಗಿ ತಣಿಯುತ್ತಾ ಹೋಗಿ *O*ನಲ್ಲಿ ಅತ್ಯಂತ ಕನಿಷ್ಠ ತಾಪವನ್ನು ಪ್ರದರ್ಶಿಸುತ್ತದೆ. ಇದಕ್ಕಿಂತ ಕಡಮೆ ತಾಪವನ್ನು ಉತ್ಪತ್ತಿಮಾಡಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ. ಕೆಲವು ಶೈತ್ಯ ಮಿಶ್ರಣಗಳ ಕ್ರಯೊಹೈಡ್ರಿಕ ತಾಪಗಳನ್ನು ಕೆಳಗೆ ಪಟ್ಟಿಮಾಡಲಾಗಿದೆ :

ಮಂಡಲ	ಸಂಯೋಜನೆ (ಕ್ರಯೊ ಹೈಡ್ರಿಕ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಲವಣದ ಶೇಕಡಾಂಶ)	ಕ್ರಯೊಹೈಡ್ರಿಕ ತಾಪ ° ಸೆಂ.
NH_4Cl + ಬರ್ಫ	20·10	— 16·0
NH_4NO_3 + ಬರ್ಫ	42·98	— 18·0
$NaNO_3$ + ಬರ್ಫ	33·30	— 18·1
$NaCl \cdot 2H_2O$ + ಬರ್ಫ	23·00	— 22·0
KI + ಬರ್ಫ	52·00	— 23·0
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + ಬರ್ಫ	15·20	— 55·9

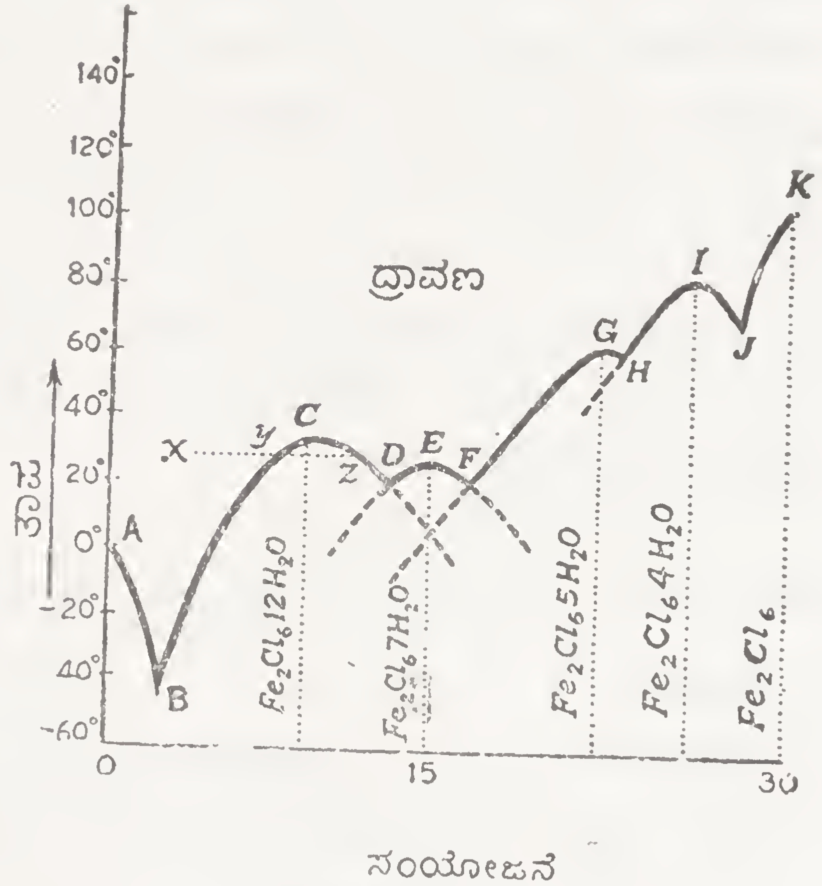
4·13 ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್–ನೀರು ಮಂಡಲ

ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್-ನೀರು ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಕನಿಷ್ಠಪಕ್ಷ ಮುಂದೆ ಕಾಣಿಸಿರುವ ನಾಲ್ಕು ಜಲಸಂಯುಕ್ತಗಳು ಇರುವುವು ಎಂದು ತಿಳಿದುಬಂದಿದೆ.

$Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$ (ದ್ವಾದಶಜಲ ಸಂಯುಕ್ತ)
$Fe_2Cl_6 \cdot 7\,H_2O$ (ಸಪ್ತಮಜಲ ಸಂಯುಕ್ತ)
$Fe_2Cl_6 \cdot 5\,H_2O$ (ಪಂಚಮಜಲ ಸಂಯುಕ್ತ)
$Fe_2Cl_6 \cdot 4\,H_2O$ (ಚತುರ್ಥಜಲ ಸಂಯುಕ್ತ)

ಇವುಗಳಲ್ಲದೆ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಬರ್ಫ, ನಿರ್ಜಲ ಫೆರಿಕ್‌ಕ್ಲೋರೈಡ್, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಎಂಬ ನಾಲ್ಕು ಅವಸ್ಥೆಗಳಿಗೆ ಅವಕಾಶವಿದೆ. ಈ **ಎಂಟು ಅವಸ್ಥೆಗಳ** ಸಂಯೋಜನೆಯನ್ನು ವರ್ಣಿಸಲು Fe_2Cl_6 ಮತ್ತು H_2O ಎಂಬ ಎರಡು ಅಂಗವಸ್ತುಗಳು ಸಾಕು. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದೂ ಒಂದು **ದ್ವಿಘಟಕ ಮಂಡಲ.** ಈ ಮಂಡಲದ ಅವಸ್ಥಾ ನಕ್ಷೆಗೆ (ಚಿತ್ರ 4·5) ರೂಜ್‌ಬೂಮ್‌ನ ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳು ಆಧಾರ.

ನಕ್ಷೆಯ ವಿವರಣೆ



ಚಿತ್ರ 4.5 : ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್–ನೀರು ಮಂಡಲದ *T–C* ನಕ್ಷೆ. (ಪ್ರಮಾಣಬದ್ಧವಾಗಿಲ್ಲ)

ಶುದ್ಧ ನೀರಿನ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು *A*. ಅದಕ್ಕೆ ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡನ್ನು ಸೇರಿಸಲು ಪ್ರಾರಂಭಿಸಿದರೆ ನೀರಿನ ಘನೀಭವನ ಬಿಂದು *AB* ವಕ್ರದ ಅನುಸಾರ ಇಳಿಯುವುದು. *B* ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ (— 55° ಸೆಂ.) ದ್ರಾವಣ ದ್ವಾದಶ ಜಲ ಸಂಯುಕ್ತದಿಂದ ಪರ್ಯಾಪ್ತವಾಗಿದೆ. ಈ ಕ್ರಯೊಹೈಡ್ರಿಕ ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ದ್ವಾದಶ ಜಲ ಸಂಯುಕ್ತದ ಘನ, ಬರ್ಫ, ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ ಸೊನ್ನೆಯಾದ್ದರಿಂದ ($F=2-4+2=0$) ಮಂಡಲ ಅಚರ.

ಈ ಹಂತದಲ್ಲಿ ಮತ್ತಷ್ಟು ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡನ್ನು ಸೇರಿಸಿದರೆ ಬರ್ಫ ಮಾಯವಾಗಿ ದ್ವಾದಶ ಜಲಸಂಯುಕ್ತ–ದ್ರಾವಣ–ಆವಿಯ ಏಕಚರ ಮಂಡಲ ಮೈದಳೆಯುವುದು. *BC* ವಕ್ರ ಈ ಸಮತೋಲನವನ್ನು ಸೂಚಿಸುವುದರಿಂದ ಅದನ್ನು **ದ್ವಾದಶಜಲಸಂಯುಕ್ತದ ದ್ರಾವಣತೆಯ ವಕ್ರ** ಎಂದು ಕರೆಯಬಹುದು. ಮಂಡಲದ ತಾಪ ಏರುತ್ತಾ

ಹೋಗಿ C ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ 37° ಸೆಂ.ನಷ್ಟಿರುತ್ತದೆ. ಇಲ್ಲಿ ದ್ರಾವಣದ ಸಂಯೋಜನೆ ಮತ್ತು ಅದರ ಸಂಪರ್ಕದಲ್ಲಿರುವ ದ್ವಾದಶ ಜಲಸಂಯುಕ್ತ ಘನದ ಸಂಯೋಜನೆ ಏಕ ರೀತಿಯಾಗಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಆ ಬಿಂದುವನ್ನು ದ್ವಾದಶ ಜಲಸಂಯುಕ್ತದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ಎಂದು ಪರಿಗಣಿಸಬಹುದು. ಇದನ್ನು **ಅನುಗುಣ ದ್ರವನ ಬಿಂದು** (congruent melting point) ಎಂದು ಹೆಸರಿಸಿದ್ದಾರೆ.

ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಸೇರಿಸುವುದನ್ನು ಮುಂದುವರಿಸಿದರೆ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ಇಳಿ ಮುಖವಾಗಿ ಸಮತೋಲನ CD ಮಾರ್ಗ ಹೊರಳುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದು **ದ್ವಾದಶ ಜಲಸಂಯುಕ್ತದ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರ.** D ಬಿಂದುವಿನಲ್ಲಿ ಸಪ್ತಮ ಜಲಸಂಯುಕ್ತದ ಘನ ಅವತರಿಸುವುದು. ಇದು **ಚತುರ್ಗುಣಿ ಬಿಂದು.** ಏಕೆಂದರೆ ಇಲ್ಲಿ ದ್ವಾದಶ ಜಲಸಂಯುಕ್ತ, ಸಪ್ತಮ ಜಲಸಂಯುಕ್ತ, ಪರ್ಯಾಪ್ತ ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ವಾಸ್ತವವಾಗಿ D ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ಬಿಂದು. ಮತ್ತಷ್ಟು ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಸೇರಿಸುತ್ತ ಬಂದರೆ ಸಮತೋಲನ DE ಮಾರ್ಗ ಹಿಡಿಯುವುದು. E ಸಪ್ತಮ ಜಲಸಂಯುಕ್ತದ ಅನುಗುಣ ದ್ರವನ ಬಿಂದು. ಇದೇ ರೀತಿ G ಮತ್ತು I ಕ್ರಮವಾಗಿ ಪಂಚಮ ಜಲಸಂಯುಕ್ತ ಮತ್ತು ಚತುರ್ಥ ಜಲಸಂಯುಕ್ತಗಳ ದ್ರವನ ಬಿಂದುಗಳು. F, H ಮತ್ತು J ಚತುರ್ಗುಣಿ ಬಿಂದುಗಳು. ಏಕೆಂದರೆ ಇಲ್ಲಿ ತಲಾ ನಾಲ್ಕು ಅವಸ್ಥೆಗಳು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ಇವುಗಳನ್ನು ಆಯಾ ಜಲಸಂಯುಕ್ತಗಳ ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪಗಳು ಎಂದೂ ಪರಿಗಣಿಸಬಹುದು.

ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ಬಿಂದು	ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವ ಅವಸ್ಥೆಗಳು
F (30° ಸೆಂ.)	$Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$, ಪ.ದ್ರಾ. ಮತ್ತು ಆವಿ
H (55° ಸೆಂ.)	$Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$, ಪ.ದ್ರಾ. ಮತ್ತು ಆವಿ
J (66° ಸೆಂ.)	$Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$, ನಿರ್ಜಲ Fe_2Cl_6, ಪ.ದ್ರಾ. ಮತ್ತು ಆವಿ

JK ನಿರ್ಜಲ ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ದ್ರಾವಣತೆಯ ವಕ್ರ. ಅದೃಢ ದ್ರಾವಣತೆ ವಕ್ರ ಮತ್ತು ಅದೃಢ ದ್ರವನ ಬಿಂದು ವಕ್ರಗಳನ್ನು ಖಂಡರೇಖೆಗಳಿಂದ ಸೂಚಿಸಲಾಗಿದೆ. AB, BCD, DEF, FGH, HIJ ಮತ್ತು JK ವಕ್ರಗಳು ಯಾವ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿ ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಬರ್ಫ ಕ್ರಮವಾಗಿ ದ್ವಾದಶ, ಸಪ್ತಮ, ಪಂಚಮ, ಚತುರ್ಥ ಜಲಸಂಯುಕ್ತಗಳು ಮತ್ತು ನಿರ್ಜಲ ಲವಣಗಳೊಡನೆ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವುವು ಎಂಬುದನ್ನು ತಿಳಿಸುವುವು. ಮಂಡಲ ವಕ್ರಗಳನ್ನು ಅನುಸರಿಸಿ ಮುಂದುವರಿದಾಗ ಅದರಲ್ಲಿರುವುದು ಘನ, ದ್ರಾವಣ ಮತ್ತು ಆವಿ ಎಂಬ ಮೂರು ಅವಸ್ಥೆಗಳು ಮಾತ್ರ. ಆಗ

ಮಂಡಲ ಏಕಚರ ($F=2-3+2=1$). ಮಂಡಲ ಚತುರ್ಗುಣಿ ಬಿಂದು ಗಳಲ್ಲಿ ಇದ್ದಾಗ ಅಚರ.

4·14 ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ಸಾರರಿಕ್ತ ದ್ರಾವಣದ ಸಮತಾಪಿ ಆವೀಕರಣ

ಆವೀಕರಣದ ಫಲವಾಗಿ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿದ್ದ ನೀರಿನ ಅಂಶ ಕಡಮೆಯಾಗಿ ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ಅಂಶ ಹೆಚ್ಚುವುದಷ್ಟೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಸ್ಥಿರ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ಸಾರರಿಕ್ತ ದ್ರಾವಣವನ್ನು ಆವಿಯಾಗಲು ಬಿಟ್ಟರೆ ಹೇಗೆ ದ್ರಾವಣದ ಸಾರತೆ ಹೆಚ್ಚುವುದೊ ಹಾಗೆಯೆ ಅದೇ ತಾಪದಲ್ಲಿ ದ್ರಾವಣಕ್ಕೆ ನಿರ್ಜಲ ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಸೇರಿಸಿದರೂ ಅದೇ ಪರಿಣಾಮ ಉಂಟಾಗುವುದು. ಇದು ಗಮನಾರ್ಹ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ತಾಪವನ್ನು 31° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ಆವೀಕರಣಕ್ಕೆ ಅವಕಾಶವಿತ್ತರೆ X ಬಿಂದುವಿನಿಂದ Y ಬಿಂದುವಿನವರೆಗೆ ದ್ರಾವಣದ ಸಾರತೆ ಹೆಚ್ಚುತ್ತಾಬಂದು ಅಲ್ಲಿ ದ್ವಾದಶ ಜಲಸಂಯುಕ್ತ ಹೊರಬೀಳಲು ಪ್ರಾರಂಭಿಸುತ್ತದೆ. ಇದು ಲಂಬವಾಗಿರುವ ಮೊದಲನೆ ಖಂಡರೇಖೆಯ ವರೆಗೆ ನಡೆದು ಅಲ್ಲಿ ದ್ವಾದಶ ಜಲಸಂಯುಕ್ತದ ಘನ ಮಾತ್ರ ಉಳಿಯುವುದು. ಆವೀ ಕರಣ ಮುಂದುವರಿದಂತೆ ಅದು ನಿರ್ಜಲಗೊಂಡು ದ್ರವಿಸಲು ಪ್ರಾರಂಭಿಸಿ Z ಬಿಂದು ತಲಪುವ ವೇಳೆಗೆ ಸಂಪೂರ್ಣವಾಗಿ ದ್ರವಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಇರುತ್ತದೆ. ಅಲ್ಲಿಂದಾಚೆಯೂ ಆವೀಕರಣ ಮುಂದುವರಿದರೆ ಸದೃಶ ಬದಲಾವಣೆಗಳು ಉಂಟಾಗುತ್ತವೆ. ಇದು ಪ್ರಯೋಗಗಳಿಂದ ದೃಢಪಟ್ಟಿದೆ. ಹೀಗೆ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮ ಸಮತಾಪಿ ಆವೀಕರಣ ಕಾಲದಲ್ಲಿ ಫೆರಿಕ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ಸಾರರಿಕ್ತ ದ್ರಾವಣದ ವರ್ತನೆಗೆ ಸಮರ್ಪಕ ವಿವರಣೆ ನೀಡುವುದರಿಂದ ಅದೊಂದು ಸರ್ವಸಮ್ಮತ ಪ್ರಮೇಯ ಎನಿಸಿಕೊಂಡಿದೆ.

4·15 ನಿಯಮದ ವ್ಯಾಪ್ತಿ

ಉಪಯುಕ್ತತೆ—ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ, ಘಟಕಾಂಕ ಅಥವಾ ಅವಸ್ಥಾಂಕಗಳ ಆಧಾರದ ಮೇಲೆ ಮಂಡಲಗಳ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿತಿಗಳನ್ನು ವರ್ಗೀಕರಿಸಲು ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮ ಸಹಾಯಕವಾಗಿದೆ. ಬೇರೆ ಬೇರೆ ಮಂಡಲಗಳಾಗಿದ್ದರೂ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ ಸರಿಸಮನಾಗಿದ್ದರೆ ಅಂಥ ಮಂಡಲಗಳು ಒಂದೇ ತೆರನಾಗಿ ವರ್ತಿಸುವುವು ಎಂದು ಈ ನಿಯಮದಿಂದ ವಿದಿತ. ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿರುವ ಯಾವುದೆ ಭೌತ ಅಥವಾ ರಾಸಾಯ ನಿಕ ಮಂಡಲಕ್ಕಾದರೂ ನಿಯಮವನ್ನು ಅನ್ವಯಿಸಬಹುದು. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಪ್ರಯೋಗ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅನೇಕ ಪದಾರ್ಥಗಳನ್ನು ಒಂದೆಡೆ ಕಲೆಹಾಕಿದರೆ ಆ ವಸ್ತುಸಮುದಾಯ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಬಹುದೆ ಅಥವಾ ಸಮತೋಲನ ಏರ್ಪಡಲು ಅವುಗಳ ಪೈಕಿ ಯಾವುದಾದರೂ ಕೆಲವನ್ನು ತೆಗೆದುಹಾಕಬೇಕೆ ಅಥವಾ ಬೇಡವೆ ಎಂಬುದರ ಬಗ್ಗೆ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮ ಅಗತ್ಯ ಮಾಹಿತಿ ಒದಗಿಸುತ್ತದೆ.

ಇತಿಮಿತಿಗಳು : ಒಂದು ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮವನ್ನು ಅನ್ವಯಿಸುವ ಮುನ್ನ ಅದು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಇರಬೇಕು. ಸಾವಕಾಶವಾಗಿ ಸಮತೋಲನ ತಲಪುವ ಮಂಡಲಗಳಿಗೆ ಇದನ್ನು ಅನ್ವಯಿಸಬಾರದು. ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಇರುವ ಒಂದು ಅವಸ್ಥೆಯ ಪರಿಮಾಣ ಅತ್ಯಲ್ಪವಾಗಿದ್ದರೂ ಅದನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಿಡಿಯಬೇಕು. ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಅಂಥ ಅವಸ್ಥೆಗಳನ್ನು ನಾವು ಗಮನಿಸದೆ ಫಲಿತಾಂಶ ದೋಷಯುಕ್ತವಾಗುವ ಸಂಭವ ಉಂಟು. ಮಂಡಲದ ಎಲ್ಲ ಅವಸ್ಥೆಗಳೂ ಒಂದೇ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ಗುರುತ್ವಾಕರ್ಷಕ ಬಲದ ಪ್ರಭಾವಕ್ಕೆ ಒಳಗಾಗಿರತಕ್ಕದ್ದು. ದ್ರವ ಮತ್ತು ಘನಾವಸ್ಥೆಗಳು ಅತಿ ಸೂಕ್ಷ್ಮಕಣಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಇರಬಾರದು. ಅಂಥ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅವುಗಳ ಆವಿಯೊತ್ತಡಗಳ ಬೆಲೆಗಳು ನಿಜ ಬೆಲೆಗಳಿಗಿಂತ ಭಿನ್ನ. ಆಗ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮದಿಂದ ಹೊರಡುವ ತೀರ್ಮಾನವನ್ನು ನೆಚ್ಚುವಂತಿಲ್ಲ.

ಕೆಲವು ವೇಳೆ ಪ್ರಯೋಗ ಸೌಕರ್ಯಕ್ಕಾಗಿ ಮಂಡಲದ ಒತ್ತಡವನ್ನು ಉನ್ನತ ಮಟ್ಟದಲ್ಲಿಟ್ಟು ಆವಿ ಅವಸ್ಥೆಯನ್ನು ತೊಡೆದುಹಾಕುವುದುಂಟು. ಆಗ ಮಂಡಲದ ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕಗಳ ಪೈಕಿ ಒಂದು ಇಲ್ಲದಂತೆ ಆಗುವುದರಿಂದ ಅಂಥ **ಸಾಂದ್ರೀಕೃತ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ** (condensed system) ಅನ್ವಯಿಸುವ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು **ಸಾಂದ್ರೀಕೃತ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮ** (condensed phase rule) ಎನ್ನುತ್ತಾರೆ. ಅದರ ಪ್ರಕಾರ

$$P + F = C + 1$$

ಕೆಲವು ದ್ವಿಘಟಕ ಮಂಡಲಗಳ ಅಧ್ಯಯನದಲ್ಲಿ ಸಾಂದ್ರೀಕೃತ ಅವಸ್ಥಾ ನಿಯಮ ಉಪಯುಕ್ತ.

ಅಧ್ಯಾಯ 5

ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮತೋಲನ

5.1 ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮ

ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳ ಸಾರತೆಗಳಿಗೂ ಕ್ರಿಯೆಯ ವೇಗಕ್ಕೂ ಇರುವ ಪರಿಮಾಣಾತ್ಮಕ ಸಂಬಂಧವನ್ನು ನಿರೂಪಿಸುವ ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮದ ಪ್ರಕಾರ 'ಒಂದು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ತಾಪದಲ್ಲಿ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಯ ವೇಗ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಪಾಲ್ಗೊಳ್ಳುವ ಪದಾರ್ಥಗಳ ಸಕ್ರಿಯ ರಾಶಿಗಳಿಗೆ ಅನುಲೋಮವಾಗಿರುತ್ತದೆ'.

ಇಲ್ಲಿ 'ಸಕ್ರಿಯ ರಾಶಿ' ಎಂಬುದು ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಲ್ಲಿ ವಿಶಿಷ್ಟ ಅರ್ಥವುಳ್ಳ ಪದ. ಅದರ ನಿಷ್ಕೃಷ್ಟ ಅರ್ಥವನ್ನು ಸದ್ಯಕ್ಕೆ ಬದಿಗೊತ್ತಿ ಸ್ಥೂಲವಾಗಿ ಹೇಳುವುದಾದರೆ ಪದಾರ್ಥದ ಮೋಲ್ ಸಾರತೆ ಎಂದು ಅದನ್ನು ವರ್ಣಿಸಬಹುದು. ಸಕ್ರಿಯ ರಾಶಿಗೆ ಈ ಅರ್ಥ

ಕೊಟ್ಟು ಮುಂದುವರಿದರೆ ಸಾಮಾನ್ಯ ವ್ಯವಹಾರಗಳಲ್ಲಿ ಯಾವ ಬಗೆಯ ದೋಷವೂ ಉದ್ಭವಿಸುವುದಿಲ್ಲ.

5·2 ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದಿಂದ ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮದ ಸಿದ್ಧಿ

ಒಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಮುಕ್ತಶಕ್ತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಲು ವ್ಯಾಂಟ್ ಹಾಫ್ **ಸಮತೋಲನ ಪೆಟ್ಟಿಗೆ** (equilibrium box) ಎಂಬ ವಿಚಿತ್ರ ಉಪಕರಣವನ್ನು ಬಳಸಬಹುದು ಎಂದು ಸಲಹೆಮಾಡಿದ್ದಾನೆ. ಕೆಳ ಕಾಣಿಸಿರುವ ಪರಾವರ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಪರಿಶೀಲಿಸಿ.



$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

ಸಮತೋಲನ ಪೆಟ್ಟಿಗೆ ಈ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಹಲವು ಪರಾವರ್ತ ಹಂತದಲ್ಲಿ ನಡೆಸಲು ಉಪಯುಕ್ತವಾದ ಒಂದು ತಾತ್ತ್ವಿಕ ಸಾಧನ. ಇದರ ಒಂದೊಂದು ಪಾರ್ಶ್ವದ ಮೂಲಕ ಒಂದೊಂದೆ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿ ಮಾತ್ರ ಹಾದುಹೋಗಬಲ್ಲದು. ಸೌಕರ್ಯಕ್ಕೋಸ್ಕರ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳನ್ನು ಆದರ್ಶ ಅನಿಲಗಳೆಂದು ಭಾವಿಸಿಕೊಳ್ಳಲಾಗುವುದು.

ಪೆಟ್ಟಿಗೆಯಲ್ಲಿ A, B, C, D ಅನಿಲಗಳು ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿವೆ. ಅವುಗಳ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡಗಳು (ಸಕ್ರಿಯ ರಾಶಿಗಳಿಗೆ ಸಮಾನ) ಕ್ರಮವಾಗಿ P_A, P_B, P_C ಮತ್ತು P_D ಆಗಿರಲಿ. ಕ್ರಿಯಾರಂಭದಲ್ಲಿ ಪೆಟ್ಟಿಗೆಯ ಹೊರಗಡೆಯೂ A, B ಅನಿಲಗಳಿರುವುವು. ಅವುಗಳ ಒತ್ತಡಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ P_a ಮತ್ತು P_b ಆಗಿರಲಿ. ಕ್ರಿಯೆಯ ಅಂತ್ಯದಲ್ಲಿ ಲಭ್ಯವಾದ C ಮತ್ತು D ಅನಿಲಗಳ ಒತ್ತಡಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ P_c ಮತ್ತು P_d ಎಂದಿಟ್ಟುಕೊಳ್ಳಿ. ಈಗ ಕೆಳಕಾಣಿಸಿರುವ ಪರಾವರ್ತ ಪರಿಕರ್ಮಗಳನ್ನು ನಡೆಸಿ.

1 A ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡವನ್ನು ಅದರ ಸಮತೋಲನ ಒತ್ತಡದ ಮಟ್ಟಕ್ಕೆ ತನ್ನಿ. ಆಗ ಅನಿಲ ಮಾಡುವ ಕೆಲಸ

$$\int_{P_A}^{P_a} V \cdot dP = RT \ln \frac{P_a}{P_A}$$

2 B ಅನಿಲಕ್ಕೂ ಹೀಗೆಯೆ ಮಾಡಿ. ಆಗ ಅದು ಮಾಡುವ ಕೆಲಸ

$$\int_{P_B}^{P_b} V \cdot dP = RT \ln \frac{P_b}{P_A}$$

3 ಈಗ ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ A ಮತ್ತು ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ B ಅನಿಲಗಳನ್ನು ಪೆಟ್ಟಿಗೆಯ ಆಯಾ ಪಾರ್ಶ್ವಗಳ ಮೂಲಕ ಒಳಕ್ಕೆ ಬಿಡಿ. ಒಳಬರುತ್ತಿರುವ A, B ಅನಿಲಗಳ ಒತ್ತಡ ಪೆಟ್ಟಿಗೆಯಲ್ಲಿ ಮುಂಚೆಯೆ ಇದ್ದ A, B ಅನಿಲಗಳ ಸಮತೋಲನ ಒತ್ತಡಗಳಿಗೆ ಸಮನಾಗಿರುವುದರಿಂದ ಈ ಪರಿಕರ್ಮಕ್ಕಾಗಿ ಕೆಲಸಮಾಡಬೇಕಾಗಿಲ್ಲ. ಆಗ A, B ಗಳ ನಡುವೆ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದು ತಲಾ ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ C, D ಗಳು ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗುವುವು. ಪೆಟ್ಟಿಗೆ ಎಷ್ಟು ದೊಡ್ಡದು ಅಂದರೆ ಈ ಪರಿಕರ್ಮಗಳ ದೆಸೆಯಿಂದ ಅದರಲ್ಲಿರುವ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳ ಸಾರತೆಯಲ್ಲಿ ಯಾವ ಗಣನೀಯ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳೂ ಉಂಟಾಗುವುದಿಲ್ಲ.

4 ತಮ್ಮ ಸಮತೋಲನ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿರುವ ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ C ಮತ್ತು ಒಂದು ಗ್ರಾಂ ಮೋಲ್ D ಗಳನ್ನು ನಿಯೋಜಿತ ಪಾರ್ಶ್ವಗಳ ಮೂಲಕ ಹೊರಕ್ಕೆ ತೆಗೆಯುವುದು ಮುಂದಿನ ಕ್ರಮ. ಈ ಹಂತದಲ್ಲೂ ಯಾವ ಬಗೆಯ ಕೆಲಸವೂ ನಡೆಯದು. ಏಕೆಂದರೆ ಅನಿಲಗಳ ಒತ್ತಡಗಳಲ್ಲಿ ಯಾವ ವ್ಯತ್ಯಾಸಗಳೂ ಉಂಟಾಗಿಲ್ಲ.

5 ಹೊರಕ್ಕೆ ತಂದ ಒಂದು ಮೋಲ್ C ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡವನ್ನು ಅದರ ಅಂತಿಮ ಒತ್ತಡಕ್ಕೆ ಇಳಿಸಿ. ಆಗ ಅದು ನಿರ್ವಹಿಸುವ ಕೆಲಸ

$$\int_{P_c}^{P_C} V \cdot dP = RT \ln \frac{P_C}{P_c}$$

6. D ಅನಿಲಕ್ಕೂ ಹೀಗೆಯೆ ಮಾಡಿ. ಆಗ ಅದು ಮಾಡುವ ಕೆಲಸ

$$\int_{P_d}^{P_D} V \cdot dP = RT \ln \frac{P_D}{P_d}$$

ಇಡೀ ಕ್ರಿಯಾ ಸರಣಿಯಲ್ಲಿ ಉಂಟಾಗುವ ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ ಬದಲಾವಣೆ ಅನಿಲಗಳು ಮಾಡಿದ ಒಟ್ಟು ಕೆಲಸಕ್ಕೆ ಸಮನಾದ್ದರಿಂದ

$$-\Delta F = RT \ln \frac{P_a}{P_A} + RT \ln \frac{P_b}{P_B} + RT \ln \frac{P_C}{P_c} + RT \ln \frac{P_D}{P_d}$$

$$= RT \ln \frac{P_C P_D}{P_A P_B} + RT \ln \frac{P_a P_b}{P_c P_d}$$

$$= RT \ln \frac{P_C P_D}{P_A P_B} - RT \ln \frac{P_c P_d}{P_a P_b} \qquad \cdots\cdots (1)$$

ಮುಕ್ತ ಶಕ್ತಿ ಬದಲಾವಣೆ $-\triangle F$ ಮಂಡಲದ ಆದ್ಯಂತ ಸ್ಥಿತಿಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದೆ ವಿನಾ ಮಧ್ಯಸ್ಥ ಸ್ಥಿತಿಯಾದ ಸಮತೋಲನ ಪೆಟ್ಟಿಗೆಯಲ್ಲಿರುವ ಅನಿಲಗಳ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡಗಳನ್ನಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಸ್ಥಿರತಾಪದಲ್ಲಿ $RT \ln \frac{P_C P_D}{P_A P_B} =$ ಸ್ಥಿರ. ಅಂದರೆ

$$\frac{P_C P_D}{P_A P_B} = K_P \qquad \cdots\cdots (2)$$

K_P ಯನ್ನೆ ನಾವು ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರ ಎನ್ನುವುದು. ಇಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರವನ್ನು ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡಗಳ ಮೂಲಕ ನಿರೂಪಿಸಲಾಗಿದೆ. ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡಗಳ ಬದಲು ಸಾರತೆಗಳನ್ನು ಬಳಸಿ ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮವನ್ನು ಸಿದ್ಧಿಸಿದ್ದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ

$$\frac{C_C C_D}{C_A C_B} = K_c$$ ಎಂದಾಗುತ್ತಿತ್ತು.

ಕ್ರಿಯಾಪೂರ್ವದಲ್ಲಿ ಪರಿವರ್ತಕಗಳ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡಗಳು ಮತ್ತು ಕ್ರಿಯೆಯ ಅಂತ್ಯದಲ್ಲಿ ಉತ್ಪನ್ನಗಳ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡಗಳು ಎಲ್ಲ ಒಂದು ವಾಯುಮಾನದಷ್ಟಿದ್ದರೆ ಆಗ

$$RT \ln \frac{P_c P_d}{P_a P_b} = 0$$

$$\therefore \; -\triangle F^\circ = RT \ln K_P \qquad \cdots\cdots (3)$$

ಇಲ್ಲಿ $-\triangle F^\circ$ = ಪ್ರಮಾಣಕ ಮುಕ್ತಶಕ್ತಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸ

(ಉಷ್ಣಚಲನಶಾಸ್ತ್ರದ ಪರಿಭಾಷೆಯಲ್ಲಿ 'ಪ್ರಮಾಣಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳು' ಅಂದರೆ ಕ್ರಿಯಾಭಾಗಿಗಳ ಸಾರತೆಗಳು ಅಥವಾ ಒತ್ತಡಗಳು ಏಕಕಗಳು ಎಂದು ಇಂಗಿತ)

5.3 ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಮೇಲೆ ತಾಪದ ಪರಿಣಾಮ

ಗಿಬ್ಸ್–ಹೆಲ್ಮ್‌ಹೋಲ್ಟ್ಸ್ ಸಮೀಕರಣದನ್ವಯ

$$\triangle H = \triangle F - T\left(\frac{d\triangle F}{dT}\right)_P$$

ಸಮೀಕರಣದ ಎರಡೂ ಕಡೆಗಳನ್ನು T^2 ನಿಂದ ಭಾಗಿಸಿದರೆ

$$\frac{\Delta H}{T^2} = \frac{\Delta F - \left(\frac{d\Delta F}{dT}\right)_P}{T^2} \quad \cdots\cdots (4$$

$-\left(\frac{\Delta F}{T}\right)_P$ ಉಕ್ತಿಯನ್ನು T ಪರವಾಗಿ ಅವಕಲಿಸಿದರೆ ಸಮೀಕರಣ (4)ರ ಬಲ
ಭಾಗದಲ್ಲಿರುವ ಉಕ್ತಿ ದೊರೆಯುವುದಷ್ಟೆ. ಆದ್ದರಿಂದ

$$\frac{\Delta H}{T^2} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)_P$$

ಪ್ರಮಾಣಕ ಪರಿಸ್ಥಿತಿಗಳಲ್ಲಿ $\Delta F = \Delta F^\circ = -RT\ln K_P$

$$\therefore \frac{\Delta H}{T^2} = \frac{d}{dT}\left(\frac{RT\ln K_P}{T}\right)$$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d(\ln K_P)}{dT} \quad \cdots\cdots (5)$$

ಇಲ್ಲಿ $\Delta H =$ ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಮಂಡಲ ಹೀರಿದ ಉಷ್ಣ.

ಈ ಗಣಿತೋಕ್ತಿಯನ್ನು **ವ್ಯಾಂಟ್ ಹಾಫ್ ಕ್ರಿಯಾ ಐಸೊಕೋರ್** ಎಂದು
ಕರೆಯುವುದುಂಟು. ಆದರೆ ಐಸೊಕೋರ್ ಎನ್ನುವುದು ಸರಿಯಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ ವ್ಯಾಂಟ್
ಹಾಫ್ ಕ್ರಿಯಾ ಐಸೊಕೋರ್ ಉಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಇರುವುದು ΔE°. ಅದು ಸ್ಥಿರ ಗಾತ್ರದಲ್ಲಿ
ನಡೆಸಿದ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಮಾತ್ರ ಅನ್ವಯವಾಗುತ್ತದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದನ್ನು **ವ್ಯಾಂಟ್
ಹಾಫ್ ಕ್ರಿಯಾ ಐಸೊಬಾರ್** ಎನ್ನುವುದು ಸೂಕ್ತ.

ಇದು ಅವಕಲಿತ ಸಮೀಕರಣವಾದ್ದರಿಂದ ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳಿಗೆ ಅನ್ವಯ
ವಾಗುವುದಿಲ್ಲ. ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳನ್ನು ಆದೇಶಿಸಲು ಅನುಕೂಲವಾದ ಸಮೀಕರಣ
ಬೇಕಾದರೆ (5) ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಅನುಕಲಿಸಬೇಕು. ಇದಕ್ಕಾಗಿ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆದ ತಾಪ
ಮಿತಿ ಅಲ್ಪವೆಂದೂ ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ΔHನ ಬೆಲೆ ತಾಪವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿಲ್ಲ ಮತ್ತು
ಸ್ಥಿರ ಎಂದೂ ಪರಿಗಣಿಸಿ ಅನುಕಲನ ಮಾಡಬೇಕಾಗುವುದು. ಹಾಗೆ ಮಾಡಿದರೆ

$$\int_{K_{P_1}}^{K_{P_2}} d(\ln K_P) = \frac{\Delta H}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

ನೈಸರ್ಗಿಕ ಲಘುಗಣಕವನ್ನು ಸಾಮಾನ್ಯ ಲಘುಗಣಕಕ್ಕೆ ಬದಲಾಯಿಸಿದರೆ

$$\log \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{2{\cdot}303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \cdots (6)$$

ಈ ಸಮೀಕರಣದ ಸಹಾಯದಿಂದ ಎರಡು ಬೇರೆ ಬೇರೆ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆಗಳು ಗೊತ್ತಿದ್ದರೆ ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣವನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣ ಮತ್ತು ಒಂದು ತಾಪದಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆ ತಿಳಿದಿದ್ದರೆ ಇನ್ನೊಂದು ತಾಪದಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.

ಉದಾಹರಣೆ

97° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಒಂದು ಕ್ರಿಯೆಯ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆ $2{\cdot}7 \times 10^{-2}$. ಸ್ಥಿರ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉಷ್ಣ 22·4 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಹಾಗಾದರೆ 107° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆಯೇನು ?

ವ್ಯಾಂಟ್ ಹಾಫ್ ಕ್ರಿಯಾ ಐಸೊಬಾರ್ ಪ್ರಕಾರ

$$\log \frac{K_{P_2}}{2{\cdot}7 \times 10^{-2}} = \frac{22{\cdot}4 \times 1000}{2{\cdot}303 \times 1{\cdot}987}\left[\frac{1}{370} - \frac{1}{380}\right]$$

$$= \frac{22{\cdot}4 \times 1000 \times 10}{2{\cdot}303 \times 1{\cdot}987 \times 370 \times 380}$$

$$= 0{\cdot}3481$$

$$\therefore \frac{K_{P_2}}{2{\cdot}7 \times 10^{-2}} = 2{\cdot}229$$

$$K_{P_2} = 2{\cdot}229 \times 2{\cdot}7 \times 10^{-2}$$

$$= 6{\cdot}019 \times 10^{-2}$$

5.4 ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮತೋಲನದ ಮೇಲೆ ಒತ್ತಡದ ಪ್ರಭಾವ

ಸಮತೋಲನದ ಮೇಲೆ ಒತ್ತಡದ ಪ್ರಭಾವವೇನು ಎಂಬುದನ್ನು ತರ್ಕಿಸಲು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಉದಾಹರಣೆಗಳನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಅವುಗಳಿಗೆ ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮವನ್ನು

ಅನ್ವಯಿಸಬೇಕಾಗುತ್ತದೆ. ಏಕೆಂದರೆ ಸಮತೋಲನ ಸಜಾತೀಯವೆ ಅಥವಾ ಭಿನ್ನ ಜಾತೀಯವೆ ಎಂಬುದಕ್ಕೆ ಅನುಸಾರವಾಗಿ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ತೀರ್ಮಾನಗಳು ಹೊರಡುತ್ತವೆ. ಮುಂದೆ ಕೊಟ್ಟಿರುವ ಎರಡು ಉದಾಹರಣೆಗಳಿಂದ ಇದು ವಿದಿತ.

1 ರಂಜಕದ ಪೆಂಟಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ವಿಯೋಜನೆ: ಇದು ಪರಾವರ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯಾದ್ದರಿಂದ ಕಾಲಕ್ರಮದಲ್ಲಿ ಸಮತೋಲನ ಏರ್ಪಡುವುದು. ಇದನ್ನು ಹೀಗೆ ಸೂಚಿಸಬಹುದು.



$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

ಸಾಮಾನ್ಯ ತಾಪದಲ್ಲಿ ರಂಜಕದ ಪೆಂಟಕ್ಲೋರೈಡ್ ಘನ, ರಂಜಕದ ಟ್ರೈಕ್ಲೋರೈಡ್ ದ್ರವ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೀನ್ ಅನಿಲ. ಆದರೆ ಸಮತೋಲನವನ್ನು ಅಧಿಕ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಸ್ಥಾಪಿಸಿದರೆ ಆಗ ಎಲ್ಲ ಘಟಕಗಳೂ ಅನಿಲ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ **ಸಮತೋಲನ ಸಜಾತೀಯ** ಎಂದು ಪರಿಗಣಿಸಬಹುದು. ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮದ ಅನ್ವಯ

$$\frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = K_c$$

v ಲೀಟರ್‌ನಲ್ಲಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ರಂಜಕದ ಪೆಂಟಕ್ಲೋರೈಡನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಪ್ರಾರಂಭಿಸೋಣ. ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿತಿ ತಲಪಿದಾಗ x ಮೋಲ್ ರಂಜಕದ ಪೆಂಟಕ್ಲೋರೈಡ್ ವಿಯೋಜಿಸಿದೆ ಎನ್ನಿ. ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮೀಕರಣದ ಪ್ರಕಾರ x ಮೋಲ್ ರಂಜಕದ ಟ್ರೈಕ್ಲೋರೈಡ್ ಮತ್ತು x ಮೋಲ್ ಕ್ಲೋರೀನ್‌ಗಳು ಉತ್ಪತ್ತಿಯಾಗಿವೆ ಎಂದಾಯಿತು. ಈಗ ಸಮತೋಲನ ಸಾರತೆಗಳನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕೋಣ.

$$[PCl_5] = \frac{1 - x}{v}; \ [PCl_3] = \frac{x}{v}; \ [Cl_2] = \frac{x}{v}$$

ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಮೇಲಿನ ಉಕ್ತಿಯಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿದರೆ

$$\frac{x/v \times x/v}{\frac{1 - x}{v}} = K_c$$

$$\therefore \ K_c = \frac{x^2}{(1 - x)v}$$

ಈಗ ತಾಪವನ್ನು ಸ್ಥಿರವಾಗಿಟ್ಟುಕೊಂಡು ಕ್ರಿಯಾ ಮಿಶ್ರಣದ ಮೇಲೆ ಒತ್ತಡವನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸಿ. ಆಗ ಗಾತ್ರ v ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. v ಉಕ್ತಿಯ ಛೇದದಲ್ಲಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಛೇದದ ಬೆಲೆ ಇಳಿಯುವುದು. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ K_c ಬೆಲೆ ಹೆಚ್ಚಬೇಕು. ಆದರೆ

ಹಾಗಾಗುವಂತಿಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ K_c ಬೆಲೆ ತಾಪವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿದೆ. ತಾಪ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದರಿಂದ ಅದರ ಬೆಲೆಯೂ ಸ್ಥಿರ. K_c ಬೆಲೆಯನ್ನು ಹಾಗೆಯೆ ಉಳಿಸಿಕೊಳ್ಳಲು x ಬೆಲೆ ಅಗತ್ಯವಿದ್ದಷ್ಟು ಮಾತ್ರ ಇಳಿಯುತ್ತದೆ. ಅಂದರೆ ರಂಜಕದ ಪೆಂಟಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ವಿಯೋಜನೆಗೆ **ಒತ್ತಡದಿಂದ ಪ್ರತಿಕೂಲ** ಎಂಬುದು ತೀರ್ಮಾನ.

2 ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೋನೇಟ್‌ನ ವಿಯೋಜನೆ : ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೋನೇಟ್ ಘನ ಪದಾರ್ಥ. ಉತ್ಪನ್ನಗಳ ಪೈಕಿ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಘನ, ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್ ಅನಿಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದು **ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಸಮತೋಲನ.**



$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮದಂತೆ

$$\frac{[CaO]\,[CO_2]}{[CaCO_3]} = K_c$$

ಘನ ಪದಾರ್ಥಗಳಾದ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೋನೇಟ್ ಮತ್ತು ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ಗಳ ಸಾರತೆಗಳನ್ನು ಸ್ಥಿರವೆಂದು ಪರಿಗಣಿಸಬೇಕು. ಕಾರಣವಿಷ್ಟೆ. ಘನಗಳೂ ಆವಿಯಾಗಿ ಆವಿಯೊತ್ತಡ ಪ್ರದರ್ಶಿಸುತ್ತವೆ. ಘನ ಪದಾರ್ಥದ ಸಕ್ರಿಯ ಭಾಗ ಅದರ ಆವಿ. ಆದ್ದರಿಂದ ಘನ ಪದಾರ್ಥದ ಸಕ್ರಿಯ ರಾಶಿ ಅದರ ಆವಿಯ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡ ಎನ್ನಲಡ್ಡಿಯಿಲ್ಲ. ಆವಿ ತನ್ನದೆ ಘನ ಪದಾರ್ಥದ ಸಂಪರ್ಕದಲ್ಲಿ ಇರುವುದರಿಂದ ಅದರ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡವೂ ಸ್ಥಿರ. ಹಾಗೆ ಪರಿಗಣಿಸಿದರೆ ಮೇಲಿನ ಸಮೀಕರಣ ಅತ್ಯಂತ ಸರಳ ರೂಪ ತಳೆಯುವುದು.

$$[CO_2] = K_c \times K' = \text{ಸ್ಥಿರ}$$

ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್ ಅನಿಲವಾದ್ದರಿಂದ ಮಿಶ್ರಣದಲ್ಲಿ ಅದರ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡವನ್ನೆ ಸಾರತೆ ಎನ್ನಬಹುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಅಂತಿಮ ತೀರ್ಮಾನವನ್ನು ಅತ್ಯಂತ ಸರಳವಾಗಿ ನಿರೂಪಿಸಬಹುದು. **ಈ ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಒತ್ತಡ ಸ್ಥಿರ.** ಕ್ರಿಯಾ ಮಿಶ್ರಣದ ಮೇಲೆ ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿಸಿ ಗಾತ್ರವನ್ನು ಕುಗ್ಗಿಸಿದರೆ ಸೂಕ್ತ ಪರಿಮಾಣ ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೋನೇಟ್ ಆಗಿ ಪರಿವರ್ತನೆಗೊಂಡು ಆ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ ಪುನಃ ಅದೇ ಬೆಲೆಯನ್ನು ತಲಪುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೋನೇಟ್‌ನ ವಿಯೋಜನೆಗೆ **ಒತ್ತಡದಿಂದ ಪ್ರತಿಕೂಲ** ಎಂಬುದು ತೀರ್ಮಾನ.

ಅಧ್ಯಾಯ 6

ರಾಸಾಯನಿಕ ಚಲನವಿಜ್ಞಾನ

6·1

ಒಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಪರಿವರ್ತನೆ ಎಷ್ಟರಮಟ್ಟಿಗೆ ನಡೆಯುತ್ತದೆ ಎಂಬುದನ್ನು ಸಮತೋಲನ ನಿಯಮದಿಂದ (equilibrium law) ಅರಿಯಬಹುದು. ಒಂದು ಪರಿವರ್ತನೆ ಎಷ್ಟು ವೇಗದಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವುದು ಎಂಬ ಅರಿವು ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನಿಗೆ ಮುಖ್ಯವಾದ ವಿಷಯ. ಪ್ರತಿಯೊಂದು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಯೂ ಪ್ರಾಯೋಗಿಕ ಸನ್ನಿವೇಶ ಅಥವಾ ಸಂದರ್ಭಗಳಿಗನುಸಾರವಾಗಿ ನಿರ್ದಿಷ್ಟವಾದ ವೇಗದಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವುದು. ಒತ್ತಡ, ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ, ತಾಪ, ವಿಕಿರಣ ಇವು ಕೆಲವು ಮುಖ್ಯ ಸನ್ನಿವೇಶಗಳು. ಕೆಲವು ಪರಿವರ್ತನೆಗಳು ಅತಿ ವೇಗದಲ್ಲಿ ಜರುಗಿ ತತ್‌ಕ್ಷಣವೆ ನಡೆದಂತೆ ಭಾಸವಾಗುವುವು. ಕೆಲವು ಅತಿ ನಿಧಾನ. ಇವೆರಡು ಮಿತಿಗಳ ನಡುವೆ, ಪ್ರಾಯೋಗಿಕ ಅಳತೆಗೆ ಸಿಗುವ ವೇಗವುಳ್ಳ ಅನೇಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳೂ ಇವೆ. ರಾಸಾಯನಿಕ ಪರಿವರ್ತನೆಗಳ ವೇಗ, ಅವುಗಳ ಮೇಲೆ ಸನ್ನಿವೇಶದ ಪ್ರಭಾವ, ಪರಿವರ್ತನೆಯ ವಿಧಾನ ಇವು ರಾಸಾಯನಿಕ ಚಲನವಿಜ್ಞಾನದ ವ್ಯಾಪ್ತಿಗೆ ಸೇರಿದ ವಿಷಯಗಳು.

ಪರಿವರ್ತನೆಗಳನ್ನು ಸಜಾತೀಯ ಮತ್ತು ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಎಂದು ಎರಡು ಬಗೆಯಾಗಿ ವಿಂಗಡಿಸಬಹುದು. ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಅಧ್ಯಯನ ಸುಲಭ.

ಕ್ರಿಯೆಗಳ ವೇಗವನ್ನು ಸ್ಥಿರತಾಪದಲ್ಲಿ ಅಳೆಯುವುದು ವಾಡಿಕೆ. ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ಮುಂದುವರಿದಂತೆ ಪರಿವರ್ತಕ ವಸ್ತುಗಳ ಸಾರತೆಯಲ್ಲಿ ಆಗುವ ಇಳಿತ ಅಥವಾ ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳ ಸಾರತೆಯಲ್ಲಿ ಆಗುವ ಹೆಚ್ಚಳ—ಇವುಗಳನ್ನು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಕಾಲಾವಧಿಗಳಲ್ಲಿ ಅಳೆಯುವರು. ಇದರ ಸಲುವಾಗಿ ರಾಸಾಯನಿಕ ವಿಧಾನಗಳು ಮತ್ತು ಭೌತ ವಿಧಾನಗಳು ಬಳಕೆಯಲ್ಲಿವೆ. ರಾಸಾಯನಿಕ ವಿಧಾನದಲ್ಲಿ ಪರಿವರ್ತಕ ಮಿಶ್ರಣವನ್ನು ಮಧ್ಯೆ ಮಧ್ಯೆ ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಅನುಮಾಪನ ಮೊದಲಾದ ವಿಧಾನಗಳಿಂದ ರಾಸಾಯನಿಕವಾಗಿ ವಿಶ್ಲೇಷಿಸುವರು. ಸಾರತೆ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾದಂತೆ ತಾನೂ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವ ಯಾವುದಾದರೂ ಭೌತಗುಣಗಳನ್ನು — ದ್ಯುತಿಭ್ರಮಣ (optical rotation), ವಕ್ರೀಭವನಾಂಕ (refractive index), ವಿದ್ಯುದ್ವಾಹಕತ್ವ, ಅನಿಲಗಳ ಗಾತ್ರ ಮುಂತಾದವು—ಅಳೆದೂ ಕ್ರಿಯಾವೇಗವನ್ನು ಗಮನಿಸಬಹುದು.

6·2 ಕ್ರಿಯೊಾದರ

ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಕಾಲಮಾನದಲ್ಲಿ ಪರಿವರ್ತಕವೊಂದರ ಸಾರತೆಯಲ್ಲಿ ಆಗುವ ಇಳಿತ ಅಥವಾ ಫಲಿತ ವಸ್ತುವಿನ ಸಾರತೆಯಲ್ಲಿ ಆಗುವ ಹೆಚ್ಚಳ—ಇದಕ್ಕೆ ಕ್ರಿಯಾದರ (rate of reaction) ಎಂದು ಹೆಸರು.

C ಎಂಬುದು ಪರಿವರ್ತಕದ ಸಾರತೆ, t ಎಂಬುದು ಕಾಲದ ಅವಧಿ ಆಗಿದ್ದರೆ, ಕ್ರಿಯಾದರ $-\frac{dC}{dt}$. ಫಲಿತವಸ್ತುವಿನ ಸಾರತೆ x ಆದರೆ, ಅದರ ಕ್ರಿಯಾದರ $\frac{dx}{dt}$ ಕಾಲಮಾನ ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಸೆಕೆಂಡ್, ಸಾರತೆಯ ಮಾನ ಮೋಲ್ ಲೀಟರ್$^{-1}$. ಆದ್ದರಿಂದ ಕ್ರಿಯಾದರದ ಏಕಕ ಮೋಲ್ ಲೀಟರ್$^{-1}$ ಸೆಕೆಂಡ್$^{-1}$.

6·3 ಕ್ರಿಯೊಾವರ್ಗ

ಪರಿಮಾಣಾತ್ಮಕ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು ವರ್ಗಗಳಾಗಿ ವಿಂಗಡಿಸಿದ್ದಾರೆ. ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗ (order of a reaction) ಕ್ರಿಯಾದರದ ಮೇಲೆ ಸಾರತೆಯ ಪ್ರಭಾವವನ್ನು ತಿಳಿಸುವುದು. ಯಾವ ಪರಮಾಣುಗಳ ಅಥವಾ ಅಣುಗಳ ಸಾರತೆ ದರವನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸುವುದೊ ಅಂಥ ಪರಮಾಣು ಅಥವಾ ಅಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ, ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗವನ್ನು ತಿಳಿಸುವುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ದರ ನಿರ್ಧಾರಕ ಸಾರತೆಯ ಘಾತ ಒಂದು ಆಗಿದ್ದರೆ, ಅದರ ವರ್ಗ ಒಂದು. ಅಂದರೆ ವೇಗ $= kC$ ಆಗಿದ್ದರೆ, ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು. ಕ್ರಿಯಾದರ ಎರಡು ಸಾರತೆಗಳ ಗುಣಲಬ್ಧ ಅಥವಾ ಸಾರತೆಯ ಎರಡನೆಯ ಘಾತಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿದ್ದರೆ, ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗ ಎರಡು. ಇದಕ್ಕೆ HI ನ ವಿಭಜನೆ ಉದಾಹರಣೆ.

$$\text{ದರ} = kC^2_{HI}$$

H_2 ಮತ್ತು I_2 ಗಳ ಸಂಯೋಗ ಕ್ರಿಯೆಯ ದರ $= kC_{H_2}C_{I_2}$. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದು ಸಹ ಎರಡನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆ.

ಕ್ರಿಯಾದರ, $-\frac{dC}{dt} = kC^n$ ಎಂದು ಪ್ರಾಯೋಗಿಕವಾಗಿ ಕಂಡುಬಂದರೆ, ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗ n.

A, B, C ಮುಂತಾದ ಅನೇಕ ಪರಿವರ್ತಕಗಳಿದ್ದು, ಕ್ರಿಯಾದರ ಪ್ರಾಯೋಗಿಕವಾಗಿ $-\frac{dC}{dt} = kC_A^{\alpha} C_B^{\beta} C_C^{\gamma} \cdots\cdots$ ಎಂದು ಕಂಡುಬಂದರೆ ಆಗ ಕ್ರಿಯೆಯ ವರ್ಗ $n = \alpha + \beta + \gamma + \cdots$ Aಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗ α, Bಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ β ಇತ್ಯಾದಿ.

ಕ್ರಿಯೆಯ ದರ ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ (rate equation) ಇರುವ ಸಾರತೆ ಪದಗಳ ಘಾತಗಳ ಮೊತ್ತ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗ. ಸೈದ್ಧಾಂತಿಕವಾಗಿ ಉನ್ನತವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ಸಂಭನೀಯವಾದರೂ, ಮೂರಕ್ಕಿಂತಲೂ ಹೆಚ್ಚು ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ಅಪರೂಪ. ಆದರೆ ಭಿನ್ನಾಂಶ ವರ್ಗ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿವೆ. ಅಂದರೆ $n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ ಇತ್ಯಾದಿ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಆರ್ಥೋ-ಪ್ಯಾರಾ ಹೈಡ್ರೋಜನ್ ಪರಿವರ್ತನೆಯ ವರ್ಗ $\frac{3}{2}$. ಶೂನ್ಯವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳೂ ಉಂಟು. ಅಂದರೆ ಅವುಗಳ ದರ ಸಾರತೆಯನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದಿಲ್ಲ.

ಒಂದು ಕ್ರಿಯೆಯ ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಮೀಕರಣಕ್ಕೂ ಅದರ ವರ್ಗಕ್ಕೂ ಸಂಬಂಧವಿರಬೇಕೆಂಬ ನಿಯಮವಿಲ್ಲ. $2\,N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2$ ಎಂಬ ಕ್ರಿಯೆಯ ವರ್ಗ 1. $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ ಎಂಬ ಕ್ರಿಯೆಯ ವರ್ಗ $\frac{3}{2}$.

6.4 ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಆಣವಿಕತೆ

ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು ವಿಂಗಡಿಸುವ ಇನ್ನೊಂದು ವಿಧಾನವೆಂದರೆ ಅವುಗಳ ಆಣವಿಕತೆ (molecularity) ರಾಸಾಯನಿಕ ಪರಿವರ್ತನೆಯಲ್ಲಿ ಪಾತ್ರ ವಹಿಸುವ ಅಣು ಅಥವಾ ಪರಮಾಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆಯೇ ಅದರ ಆಣವಿಕತೆ. ಒಂದು, ಎರಡು ಅಥವಾ ಮೂರು ಅಣುಗಳು ಭಾಗವಹಿಸಿದ್ದರೆ, ಅಂಥ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು ಕ್ರಮವಾಗಿ ಏಕ-ಆಣವಿಕ (unimolecular), ದ್ವಿ-ಆಣವಿಕ (bimolecular), ತ್ರಿ-ಆಣವಿಕ (termocular) ಎಂದು ಕರೆಯುವರು.

ಆಣವಿಕತೆ ಮತ್ತು ವರ್ಗ ಸಮನಾಗಿರಬೇಕಾಗಿಲ್ಲ. ಕೆಲವು ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಮಾತ್ರ ಅವು ಸಮ. ಆದರೆ ಅನೇಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಭಿನ್ನವಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಅನಿಲ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅಸಿಟಾಲ್ಡಿಹೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆಯ ವರ್ಗ $\frac{3}{2}$; ಶೂನ್ಯವರ್ಗವೂ ಉಂಟು. ಆದರೆ ಆಣವಿಕತೆ ಯಾವಾಗಲೂ ಪೂರ್ಣಾಂಕ. ಅದು ಸೊನ್ನೆಯಾಗಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ.

6.5 ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳು

ಈ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ವರ್ಗ ಪರಿವರ್ತಕವೊಂದರ ಸಾರತೆಯನ್ನು ನೇರವಾಗಿ ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ. ಇದನ್ನು ಗಣಿತರೀತ್ಯಾ ಹೀಗೆ ಸೂಚಿಸಬಹುದು :

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

ಇಲ್ಲಿ t ಎಂಬುದು ಕಾಲ, ಪರಿವರ್ತಕದ ಸಾರತೆ C, k ಎಂಬುದು ಅನುಪಾತ ಸ್ಥಿರ. t ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ C ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು ಎಂದು ಋಣಚಿಹ್ನೆ ಸೂಚಿಸುತ್ತದೆ. ಅನುಪಾತ ಸ್ಥಿರವಾದ k ಅನ್ನು 'ವೇಗಸ್ಥಿರ' (velocity constant) ಅಥವಾ 'ವಿಶಿಷ್ಟ ಕ್ರಿಯಾದರ' (specific reaction rate) ಎಂದು ಕರೆಯುವರು.

$$C = 1 \text{ ಆದರೆ, } -\frac{dC}{dt} = k \qquad \cdots\cdots (6{\cdot}1)$$

ಈ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು $-\frac{dC}{C} = k\,dt$ ಎಂದು ಬರೆದುಕೊಂಡು ಅನುಕಲನ (integration) ಮಾಡಬಹುದು. ಆರಂಭದಲ್ಲಿ ($t = 0$) ಸಾರತೆ C_0 ಮತ್ತು ಕಾಲ t ನಲ್ಲಿ C ಆದರೆ

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = k\int_0^t dt \qquad \cdots\cdots (6{\cdot}2)$$

$\frac{dC}{C}$ ನ ಅನುಕಲ (integral) $\ln C$

$$\text{ಆದ್ದರಿಂದ } \ln\frac{C_0}{C} = kt \qquad \cdots\cdots (6{\cdot}3)$$

$$\text{ಅಥವಾ } k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C} \qquad \cdots\cdots (6{\cdot}4)$$

ಆರಂಭದ ಸಾರತೆಯನ್ನು a ಮೋಲ್ ಎಂದಿಟ್ಟುಕೊಂಡು, t ಸಮಯ ಕಳೆದ ಅನಂತರ x ಮೋಲ್ ಪರಿವರ್ತನೆ ಹೊಂದಿದ್ದರೆ, ಉಳಿಯುವುದು $(a - x)$ ಮೋಲ್.

ಆಗ $C_0 \propto a$ ಮತ್ತು $C \propto (a - x)$. ಆದ್ದರಿಂದ ಸಮೀಕರಣ

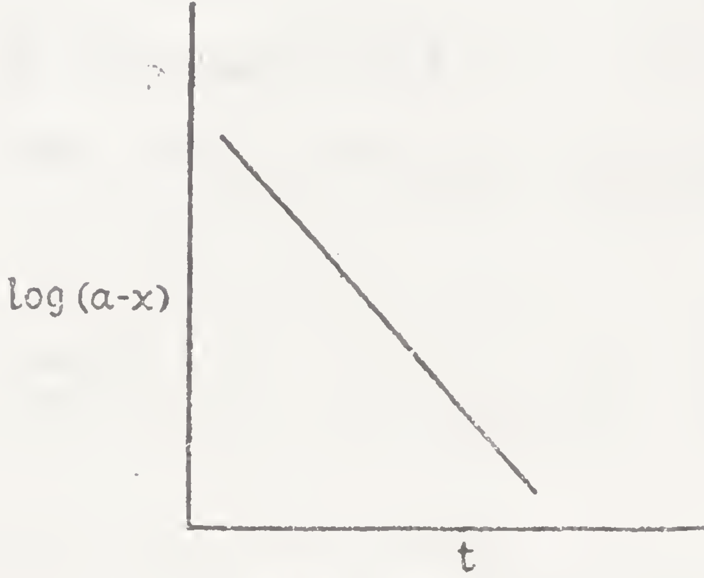
$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{2{\cdot}303}{t}\log\frac{a}{a-x} \qquad \cdots\cdots (6{\cdot}5)$$

ಎಂದಾಗುವುದು. ಇದು ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಯ ದರ ಸಮೀಕರಣ. ಇದರ ಸಹಾಯದಿಂದ, ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ತಾಪದ ಕ್ರಿಯಾದರ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆ k ಅನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. $\frac{a}{a-x}$ ಎಂಬುದು ಸಾರತೆಗಳ ಪ್ರಮಾಣ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದರ ಬೆಲೆ ಸಾರತೆಯ ಮಾನವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದಿಲ್ಲ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ k ನ ಏಕಕ t^{-1} ಅಂದರೆ ಸೆಕಂಡ್$^{-1}$.

6·5 ನೆ.ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಈ ರೀತಿಯಾಗಿ ಬರೆಯಬಹುದು :

$$\ln(a - x) = -kt + \ln a$$

$$\log (a - x) = -\frac{kt}{2 \cdot 303} + \log a \quad \dots (6 \cdot 6)$$



ಚಿತ್ರ 6.1

$\log (a - x)$ ಅನ್ನು t ಗೆ ಎದುರಾಗಿ ಒಂದು ನಕ್ಷೆಯಲ್ಲಿ ಗುರುತಿಸಿದರೆ ಬರುವ ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆ. ಈ ರೇಖೆಯ ಪ್ರವಣ (slope) $-\frac{k}{2 \cdot 303}$ ಇದರಿಂದ k ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡು ಹಿಡಿಯಬಹುದು.

ಪರಿವರ್ತಕದ ಒಂದು ನಿರ್ದಿಷ್ಟಾಂಶ (ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಅರ್ಧಭಾಗ) ಪರಿವರ್ತನೆ ಹೊಂದುವ ಕಾಲವನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. ಪರಿವರ್ತಕದ ಸಾರತೆ ಅರ್ಧಕ್ಕೆ ಇಳಿಯುವ ಕಾಲವನ್ನು 'ಅರ್ಧಜೀವಿತ ಕಾಲ' (half-life period) ಎಂದು ಕರೆಯುವರು.

$x = \frac{a}{2}$ ಆಗಲು ಬೇಕಾಗುವ ಕಾಲ $t_{\frac{1}{2}}$ ಆದರೆ,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2 \cdot 303}{k} \log \frac{a}{a/2} = \frac{2 \cdot 303}{k} \log 2 = \frac{0 \cdot 693}{k} \quad \dots (6 \cdot 7)$$

ಅರ್ಧ ಜೀವಿತಕಾಲವಷ್ಟೇ ಅಲ್ಲದೆ, ಯಾವುದಾದರೂ ನಿರ್ದಿಷ್ಟಾಂಶದಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವ ಕಾಲವೂ ಸಹ ಆರಂಭದ ಸಾರತೆಯನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದಿಲ್ಲ.

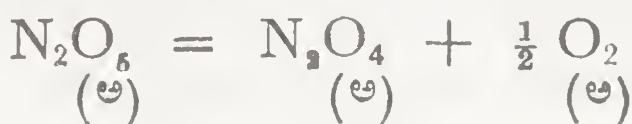
$$t_{\phi} = \frac{2 \cdot 303}{k} \log \frac{a}{a - \phi} = \frac{2 \cdot 303}{k} \log \frac{1}{1 - \phi}$$

= ಸ್ಥಿರ....(6·8)

ಇದು ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗ ಕ್ರಿಯೆಯ ಒಂದು ಮುಖ್ಯ ಲಕ್ಷಣ.

6·6 ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಉದಾಹರಣೆಗಳು

ಅನೇಕ ಸಜಾತೀಯ ಅನಿಲಕ್ರಿಯೆಗಳು ಈ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದವು. ನೈಟ್ರೊಜನ್ ಪೆಂಟಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆ ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆ.



$$\underset{(\text{ಅ})}{N_2O_5} = \underset{(\text{ಅ})}{N_2O_4} + \tfrac{1}{2}\underset{(\text{ಅ})}{O_2}$$

ಒತ್ತಡವನ್ನು ಅಳೆದು ಈ ವಿಭಜನೆಯ ದರವನ್ನು ಅಧ್ಯಯನ ಮಾಡಲಾಗಿದೆ. ಒಂದು ಮೋಲ್ N_2O_5 ವಿಭಜಿತವಾದರೆ, ಒಟ್ಟನಲ್ಲಿ ಅರ್ಧ ಮೋಲ್ ಹೆಚ್ಚುವುದು. ವಿಭಜಿತ N_2O_5 ನ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡ x, ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಳದ ಎರಡರಷ್ಟು. ಆದರೆ ಏಕಕಾಲದಲ್ಲಿ $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$ ಕ್ರಿಯೆಯೂ ನಡೆಯುತ್ತಿರುವುದರಿಂದ ಒತ್ತಡ ಮತ್ತಷ್ಟು ಹೆಚ್ಚುವುದು. ಆದರೆ ಈ ಕ್ರಿಯೆಯ ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ (equilibrium constant) ಬೆಲೆ ತಿಳಿದಿರುವುದರಿಂದ, ತಿದ್ದುಪಡಿ ಮಾಡಬಹುದು. ವಿವಿಧ ಕಾಲಗಳಲ್ಲಿ (t) ಒಟ್ಟು ಒತ್ತಡವನ್ನು ಅಳೆಯುವುದರಿಂದ ವಿಭಜಿತ N_2O_5 ನ ಆಂಶಿಕ ಒತ್ತಡವನ್ನು (x) ಕಂಡು ಹಿಡಿಯಬಹುದು. ಆರಂಭದ ಒತ್ತಡ a ಅನ್ನು ಕೊಡುತ್ತದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ $(a - x)$ ತಿಳಿದಂತಾಯಿತು. ಈ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಸಮೀಕರಣ 6.5 ರಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿ k ಅನ್ನು ಲೆಕ್ಕ ಹಾಕಬಹುದು. ಈ ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದೆಂದು ಪ್ರಯೋಗದಿಂದ ದೊರೆತ ಬೆಲೆಗಳು ತೋರಿಸುತ್ತವೆ. ಈ ರೀತಿಯ ಕ್ರಿಯೆಯ ಬಗ್ಗೆ ಕಾರ್ಬನ್ ಟೆಟ್ರಾಕ್ಲೋರೈಡ್ (CCl_4) ದ್ರಾವಣದ ಮಾಧ್ಯಮದಲ್ಲೂ ಅಧ್ಯಯನ ನಡೆದಿದೆ. N_2O_4 ಮತ್ತು NO_2 ದ್ರಾವ್ಯ. ಅದ್ರಾವ್ಯವಾದ ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುತ್ತದೆ. ಆಕ್ಸಿಜನ್ನನ್ನು ಅಳೆಯುವುದರಿಂದ ಕ್ರಿಯೆಯ ನಡೆಯನ್ನು ಗಮನಿಸಬಹುದು. ಎರಡು ಮೋಲ್ ನೈಟ್ರೊಜನ್ ಪೆಂಟಾಕ್ಸೈಡ್ (N_2O_5) ವಿಭಜನೆಯಾಗಿ ಒಂದು ಮೋಲ್ ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಕಾಲ t ಯಲ್ಲಿ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ನ ಗಾತ್ರ V ಮತ್ತು ವಿಭಜನೆ ಪೂರ್ತಿಯಾದ ಅನಂತರ V_∞ ಆಗಿದ್ದರೆ, $(V_\infty - V)$ ವಿಭಜನೆಯಾಗದಿರುವ ನೈಟ್ರೊಜನ್ ಪೆಂಟಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ತಿಳಿಸುತ್ತದೆ. ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದರೆ,

$$k = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$$

ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳನ್ನು ಈ ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ ಆದೇಶಿಸಿ ಲೆಕ್ಕಹಾಕಿದಾಗ, k ನ ಬೆಲೆಗಳು ಪ್ರಯೋಗದೋಷಗಳ ವಿನಾಯಿತಿಗೊಳಪಟ್ಟು ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದು ಕಂಡುಬಂದಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಪ್ರಸಕ್ತ ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು ಎಂದು ಇಂಗಿತ. *N*–ಕ್ಲೋರೊ ಅಸಿಟನಿಲೈಡ್ *p*–ಕ್ಲೋರೊಅಸಿಟನಿಲೈಡ್‌ಗೆ ಪರಿವರ್ತನೆಯಾಗುವ ಕ್ರಿಯೆ ಸಹ ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು.



$$C_6H_5\,(Cl)\,N{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \rightarrow p\,Cl\text{-}C_6H_4NH\,COCH_3$$

N–ಕ್ಲೋರೊ ಸಂಯುಕ್ತ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನಿಂದ ಅಯೊಡೀನನ್ನು ಬಿಡುಗಡೆ ಮಾಡಬಲ್ಲದು. ಹೀಗೆ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಅಯೊಡೀನ್‌ನ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ಕಂಡು ಹಿಡಿಯಲು ಥಯೋಸಲ್ಫೇಟ್‌ನ ವಿರುದ್ಧ ಅನುಮಾಪನ ಮಾಡಬಹುದು. *p*–ಕ್ಲೋರೊ

ಸಂಯುಕ್ತ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನಿಂದ ಅಯೋಡೀನ್ ಬಿಡುಗಡೆ ಮಾಡುವುದಿಲ್ಲ. ಅನುಮಾಪನ ಬೆಲೆಯಿಂದ $(a-x)$ ತಿಳಿಯುವುದು. ಆರಂಭದ ಸಾರತೆ a ಅನ್ನೂ ಅನುಮಾಪನ ಬೆಲೆಯಲ್ಲಿ ತಿಳಿಸಬಹುದು. ಅಂದರೆ ಅನುಮಾಪನ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ಬಳಸಿ kಯ ಬೆಲೆಯನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸಬಹುದು. ಇದರಿಂದ ಈ ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದೆಂದು ದೃಢಪಟ್ಟಿದೆ.

ಎಸ್ಟರ್ ಒಂದರ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣೆ ಇನ್ನೊಂದು ಉದಾಹರಣೆ. ಸ್ವಲ್ಪ ಆಮ್ಲವನ್ನು ಬೆರೆಸಿದರೆ, ಆಮ್ಲ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಿ ವರ್ತಿಸಿ, ಈ ಕ್ರಿಯೆಯ ದರ ಅಳತೆಗೆ ಸಿಗುವ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿರುವುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಮೀಥೈಲ್ ಅಸಿಟೇಟ್‌ನ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣೆ.



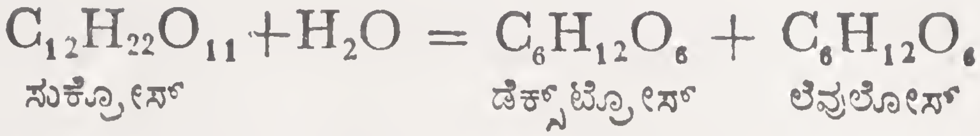
$$CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH$$

ನೀರಿನ ಪರಿಮಾಣ ಅತ್ಯಧಿಕವಾಗಿದ್ದಾಗ, ಅದರ ಸಾರತೆಯನ್ನು ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆ ಸ್ಥಿರವೆಂದಿಟ್ಟುಕೊಳ್ಳಬಹುದು. ಅಂದರೆ ಆಗ ಕ್ರಿಯೆಯ ನಡೆಯನ್ನು ಎಸ್ಟರ್‌ನ ಸಾರತೆಯಿಂದ ಮಾತ್ರ ನಿರ್ಣಯಿಸಬಹುದು. ಅಂದರೆ ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗದ್ದಾಗಿದ್ದು, 6·5 ನೆ ಸಮೀಕರಣ ಅನ್ವಯಿಸುವುದು. ಇಲ್ಲಿ ಎರಡು ಪರಿವರ್ತಕಗಳಿದ್ದರೂ ಒಂದು ಪರಿವರ್ತಕದ ಸಾರತೆ ಮಾತ್ರ ದರ ನಿರ್ಣಾಯಕವಾದ್ದರಿಂದ, ಇಂಥ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು "ಮಿಥ್ಯಾ ಏಕಾಣವಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು" (pseudo-unimolecular reactions)ಎಂದು ಕರೆದಿದ್ದಾರೆ. ಎಸ್ಟರ್‌ನ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣವನ್ನು ಗಮನಿಸಲು ಪರಿವರ್ತನೆ ಹೊಂದುತ್ತಿರುವ ಮಿಶ್ರಣದಿಂದ (ಎಸ್ಟರ್ + ನೀರು + $0{\cdot}05N$ HCl) ಒಂದು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಗಾತ್ರವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಸಾರತೆಯ ಕ್ಷಾರದಿಂದ ಅನುಮಾಪನ ಮಾಡಬಹುದು. ಆರಂಭದ ಅನುಮಾಪನ ಬೆಲೆ T_0 (ಇದು HCl ಗೆ ಮಾತ್ರ ಸಮಾನ) ಕಾಲ t ಯ ಅನಂತರ ಅನುಮಾಪನ ಬೆಲೆ T_1 ಆಗಿದ್ದರೆ, $(T_1 - T_0)$ ಎಂಬುದು ಉತ್ಪನ್ನ ಅಸಿಟಿಕ್ ಆಮ್ಲಕ್ಕೆ ಸಮಾನವಾಗಿರುವುದು. ಅಂದರೆ ವಿಭಜಿತವಾದ ಎಸ್ಟರ್‌ನ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ತಿಳಿಸುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಅದು 6·5ನೆ ಸಮೀಕರಣದ x ಆಗಿರುತ್ತದೆ. ಸಾಕಷ್ಟು ಕಾಲದ ಅನಂತರ ಅನುಮಾಪನ ಬೆಲೆ T_∞ ಆಗಿದ್ದರೆ, $(T_\infty - T_0)$ ಆರಂಭದ ಸಾರತೆ a ಗೆ ಸಮಾನವಾಗಿರುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_1}$$

ವಾಸ್ತವಿಕ ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳಿಂದ ಲೆಕ್ಕಹಾಕಿದ kನ ಬೆಲೆ ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದು.

ಸಾರರಿಕ್ತ ಜಲೀಯ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಸುಕ್ರೋಸ್‌ನ (ಕಬ್ಬಿನ ಸಕ್ಕರೆ) ವಿಪರ್ಯಯ (inversion) ಇದೇ ಬಗೆಯ ಇನ್ನೊಂದು ಕ್ರಿಯೆ.



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

ಸುಕ್ರೋಸ್ ಡೆಕ್ಸ್‌ಟ್ರೋಸ್ ಲೆವುಲೋಸ್

ಈ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲೂ ಸಹ ಆಮ್ಲ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ. ಧ್ರುವಣಮಾಪಕದ (polarimeter) ಸಹಾಯದಿಂದ ಭ್ರಮಣ ಕೋನವನ್ನು (angle of rotation)ಅಳೆಯುವುದರ ಮೂಲಕ ಕ್ರಿಯೆಯ ಪ್ರಗತಿಯನ್ನು ಗಮನಿಸಬಹುದು. ಬೆಳಕಿನ ತರಂಗಗಳು ಎಲ್ಲ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲೂ ಇರುತ್ತವೆ. ಕಂಪನ ಒಂದು ಸಮತಲಕ್ಕೆ ಸೀಮಿತವಾದಾಗ ಬೆಳಕು 'ಧ್ರುವಿತವಾಗಿದೆ' (polarised) ಎನ್ನುವರು. ಧ್ರುವಿತ ಬೆಳಕಿನ ಕಂಪನ ಸಮತಲವನ್ನು ಸಕ್ಕರೆಯ ದ್ರಾವಣ ಬಲಗಡೆಗೆ ತಿರುಗಿಸುತ್ತದೆ. ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣದಿಂದ ಉತ್ಪನ್ನವಾದ ಡೆಕ್ಸ್‌ಟ್ರೋಸ್ ಮತ್ತು ಲೆವುಲೋಸ್ ಮಿಶ್ರಣ ಇದನ್ನು ಎಡಗಡೆಗೆ ತಿರುಗಿಸುತ್ತದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣವನ್ನು 'ವಿಪರ್ಯಯ' ಎಂದು ಕರೆದಿದ್ದಾರೆ. ಆರಂಭದಲ್ಲಿ ಮತ್ತು ಕ್ರಿಯೆ ಪೂರ್ಣವಾದಾಗ ಈ ಭ್ರಮಣಕೋನ ಕ್ರಮವಾಗಿ α_0 ಮತ್ತು α_∞ ಆಗಿದ್ದರೆ, ಮತ್ತು ಕಾಲ t ಕಳೆದ ಅನಂತರ α_t ಆಗಿದ್ದರೆ,

$\alpha_0 - \alpha_\infty \propto a$ (ಸುಕ್ರೋಸ್‌ನ ಪ್ರಾರಂಭಿಕ ಸಾರತೆ) ಮತ್ತು $\alpha_t - \alpha_\infty \propto (a - x)$ (t ಕಾಲದ ಅನಂತರ ಉಳಿದಿರುವ ಸುಕ್ರೋಸ್)

ಆದ್ದರಿಂದ 6·5 ಸಮೀಕರಣದ ಪ್ರಕಾರ

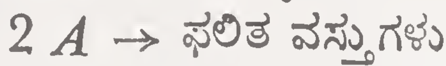
$$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳಿಂದ ನಿರ್ಧರಿಸಲ್ಪಟ್ಟ k ಬೆಲೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುತ್ತದೆಂದು ಸಿದ್ಧವಾಗಿದೆ.

(ಮೇಲಿನ ಎರಡು ಉದಾಹರಣೆಗಳಲ್ಲಿ k ನ ವಾಸ್ತವಿಕ ಬೆಲೆ ಆಮ್ಲದ ಸಾರತೆ ಮತ್ತು ನೀರಿನ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ.)

6·7 ಎರಡನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳು

ಎರಡನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ವೇಗ ಎರಡು ಸಾರತೆ 'ಪದ'ಗಳನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ. ಇವೆರಡೂ ಒಂದೇ ವಸ್ತುವಿನದಾಗಿರಬಹುದು ಅಥವಾ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ವಸ್ತುಗಳ ಸಾರತೆಗಳಾಗಿರಬಹುದು. ಒಂದೇ ವಸ್ತುವನ್ನು ಪರಿಗಣಿಸಿದಾಗ, ಸಮೀಕರಣ



$2A \rightarrow$ ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳು

$$\text{ವೇಗ} \quad -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad \cdots\cdots (6{\cdot}9)$$

ಇದನ್ನೇ ವರ್ಗ n ಗೆ ಅನ್ವಯಿಸುವಂತೆ ಬರೆದರೆ,

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \text{ ಅಥವಾ } -\frac{dC}{C^n} = k\,dt \quad \cdots\cdots (6{\cdot}10)$$

ಎಂದಾಗುವುದು.

$t = 0$ ಯಿಂದ t, $C = C_0$ ನಿಂದ C ಈ ಪರಿಮಿತಿಗಳಲ್ಲಿ ಅನುಕಲನ ಮಾಡಿದರೆ ಸಮೀಕರಣ

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \cdot \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad \cdots\cdots (6 \cdot 11)$$

ಎಂಬ ರೂಪವನ್ನು ತಾಳುವುದು.

ಎರಡನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗೆ $n=2$. ಆದ್ದರಿಂದ ಸಮೀಕರಣ

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

ಅಥವಾ $C_0 = a$, $C = (a - x)$ ಆದರೆ

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad \cdots\cdots (6 \cdot 12)$$

ಎಂದಾಗುವುದು.

ಕ್ರಿಯೆ $A+B \rightarrow$ ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳು ಎಂಬ ನಮೂನೆಯದಾಗಿದ್ದು, A ಮತ್ತು B ಗಳ ಪ್ರಾರಂಭದ ಸಾರತೆ ಕ್ರಮವಾಗಿ ಲೀಟರ್‌ಗೆ a ಮತ್ತು b ಮೋಲ್‌ಗಳಾದರೆ ಮತ್ತು ಕಾಲ t ಅನಂತರ x ಮೋಲ್‌ಗಳು ಪರಿವರ್ತನೆ ಹೊಂದಿದ್ದರೆ, ಸಮೀಕರಣ

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x) \text{ ಎಂದಾಗುವುದು} \quad \cdots\cdots (6 \cdot 13)$$

ಅನುಕಲನ ಮಾಡಿದ ಅನಂತರ

$$k = \frac{1}{t\,(a - b)} \ln \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)}$$

$$= \frac{2 \cdot 303}{t\,(a - b)} \log \frac{b\,(a - x)}{a\,(b - x)} \quad \cdots\cdots (6 \cdot 14)$$

ಎಂದಾಗುವುದು.

ಈ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಪರಿಶೀಲಿಸಿದರೆ, ವೇಗ ಸ್ಥಿರ k ನ ಬೆಲೆ ಸಾರತೆಯ ಮಾನವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದು ಸ್ಪಷ್ಟವಾಗುತ್ತದೆ. ಭಾಜಕದಲ್ಲಿ ಭಾಜ್ಯಕ್ಕಿಂತಲೂ ಒಂದು ಸಾರತೆಯ ಪದ ಹೆಚ್ಚಾಗಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ವೇಗಸ್ಥಿರದ ಮಾನ ಸಾರತೆ$^{-1}$ ಕಾಲ$^{-1}$ ಅಂದರೆ (ಮೋಲ್/ಲೀಟರ್)$^{-1}$ ಸೆಕಂಡ್$^{-1}$ ಅಥವಾ ಲೀಟರ್ ಮೋಲ್$^{-1}$ ಸೆಕಂಡ್$^{-1}$. ಆರಂಭದ ಸಾರತೆ ಅರ್ಧಕ್ಕಿಳಿಯುವ ಕಾಲ ಅಂದರೆ $t_{\frac{1}{2}}$, A ಮತ್ತು B ಗಳ ಆರಂಭದ ಸಾರತೆ ಸಮನಾಗಿದ್ದಾಗ,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka} \quad \cdots\cdots (6 \cdot 15)$$

ಅಂದರೆ 'ಅರ್ಧಕಾಲ' ಆರಂಭದ ಸಾರತೆಗೆ ವಿಲೋಮವಾಗಿ ಸಂಬಂಧಿಸಿದೆ. a ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, $t_{\frac{1}{2}}$ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. $t_{\frac{1}{2}}$ ವಿಷಯದಲ್ಲಿ ಮೊದಲನೆ ಮತ್ತು ಎರಡನೆ ವರ್ಗಗಳಿಗೆ ಇರುವ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಗಮನಾರ್ಹ. ಇದು ಈ ವರ್ಗಗಳನ್ನು ಗುರುತಿಸಲು ಸಹಾಯಕ.

6·14 ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಇನ್ನೊಂದು ರೀತಿ ಬರೆಯಬಹುದು.

$$t = \frac{2{\cdot}303}{k\,(a-b)} \log \frac{b}{a} + \frac{2{\cdot}303}{k\,(a-b)} \log \frac{a-x}{b-x} \quad \ldots (6{\cdot}16)$$

ಇಲ್ಲಿ a ಮತ್ತು b ಗಳು ಸ್ಥಿರ (ಆರಂಭದ ಸಾರತೆಗಳು). ಆದ್ದರಿಂದ t ಗೆ ಎದುರಾಗಿ $\log \frac{a-x}{b-x}$ ಅನ್ನು ನಿರ್ದೇಶಿಸಿದ ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆಯಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಈ ರೇಖೆಯ ಪ್ರವಣ (slope) $= \frac{2{\cdot}303}{k\,(a-b)}$.

ಎರಡನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಉದಾಹರಣೆಗಳು

1 ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆ



$$2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

ಇದು ಪರಾವರ್ತ ಕ್ರಿಯೆಯಾದ್ದರಿಂದ ಇದರ ಅಧ್ಯಯನ ಕಷ್ಟಸಾಧ್ಯ.

2



$$H_2 + C_2H_4 = C_2H_6$$

ಕ್ರಿಯೆ ಮುಂದುವರಿದಂತೆ, ಒತ್ತಡ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಒತ್ತಡ ಕ್ಷೀಣಿಸುವುದನ್ನು ಅಳೆಯುವುದರಿಂದ, ಕ್ರಿಯಾದರವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.

3 ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ಅನೇಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ಎರಡನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿವೆ. ಉದಾಹರಣೆ: ಎಸ್ಟರ್‌ಗಳ ಸಾಬೂನೀಕರಣ (saponification).



$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

ಹಿಂದೆ ಪರಿಶೀಲಿಸಿದ ಆಮ್ಲೀಯ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣಕ್ಕಿಂತಲೂ ಇದು ಭಿನ್ನವಾಗಿದೆ. ಎರಡು ಪರಿವರ್ತಕಗಳೂ ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆ ಸಮಾನ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿರುತ್ತವೆ. ಕ್ರಿಯೆಯ ಪ್ರಗತಿಯನ್ನು ಗಮನಿಸಲು ಅನೇಕ ವಿಧಾನಗಳಿವೆ. ಕ್ರಿಯೆ ಮುಂದುವರಿದಂತೆ OH^- ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಕಡಮೆಯಾಗುತ್ತವೆ ಮತ್ತು ಅವುಗಳ ಬದಲು ಅಸಿಟೇಟ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುತ್ತವೆ. ಪರಿಣಾಮವಾಗಿ ದ್ರಾವಣದ ವಿದ್ಯುದ್ವಾಹಕತ್ವ ಕಡಮೆಯಾಗುತ್ತದೆ. ಇದರಿಂದ ಕ್ರಿಯೆ ಎಷ್ಟರಮಟ್ಟಿಗೆ ನಡೆದಿದೆ ಎಂಬುದನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು.

ಅಥವಾ ಮಧ್ಯೆ ಮಧ್ಯೆ ಪರಿವರ್ತಕ ಮಿಶ್ರಣವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಅನುಸೂಪನ ವಿಧಾನ ದಿಂದ ಕ್ಷಾರಭಾಗವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು. ಎಸ್ಟರ್ ಮತ್ತು ಕ್ಷಾರಗಳ ಆರಂಭದ ಸಾರತೆಗಳು ಅಂದರೆ a ಮತ್ತು b ಗೊತ್ತಿದ್ದರೆ, $(a - x)$ ಅನ್ನು ತಿಳಿಯಬಹುದು. ಮತ್ತು 6·14 ಸಮೀಕರಣದ ಸಹಾಯದಿಂದ k ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗದ ನಿರ್ಧಾರ

ಕ್ರಿಯೆ ಸ್ಥಿರತಾಪದಲ್ಲಿ ನಡೆಯಲ್ಪಟ್ಟು, ನಿರ್ದಿಷ್ಟಕಾಲ ಅವಧಿಗಳಲ್ಲಿ ಪರಿವರ್ತಕಗಳ ಇಲ್ಲವೆ ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳ ಪ್ರಬಲತೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಲಾಗುವುದು. ಅನಂತರ ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶವನ್ನು ವಿವೇಚಿಸಿ ಕ್ರಿಯೆ ಯಾವ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದೆಂದು ನಿರ್ಧರಿಸ ಬಹುದು. ಕೆಲವು ಮುಖ್ಯ ವಿಧಾನಗಳನ್ನು ಮುಂದೆ ವಿವರಿಸಲಾಗಿದೆ.

(i) **ಸಮೀಕರಣಗಳ ಬಳಕೆ (ಊಹಾಪ್ರಯತ್ನ ವಿಧಾನ):** ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳನ್ನು ಮೊದಲನೆಯ, ಎರಡನೆಯ, ಮೂರನೆಯ ವರ್ಗದ ಸಮೀಕರಣಗಳಲ್ಲಿ ಅಳವಡಿಸಿ k ನ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಗಣಿಸುವುದು. ಯಾವ ವರ್ಗದ ಸಮೀಕರಣದಿಂದ k ನ ಬೆಲೆ ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆ ಸ್ಥಿರವಾಗಿ ಬರುವುದೊ, ಕ್ರಿಯೆ ಆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು.

ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗ $$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

ಎರಡನೆಯ ವರ್ಗ $$k = \frac{1}{t(a-x)} - \frac{1}{at}$$

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

(ii) **ನಕ್ಷೆಯ ವಿಧಾನ:** ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗದ ಸಮೀಕರಣ—

$$t = \frac{2{\cdot}303}{k} \log a - \frac{2{\cdot}303}{k} \log (a-x)$$

ಅಂದರೆ t ಗೆ ಎದುರಾಗಿ $\log (a-x)$ ಅನ್ನು ಗುರುತಿಸಿದ ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆ — ಅಂದರೆ ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ t ವಿರುದ್ಧ $\log C$ ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆ.

ಇತರ ವರ್ಗಗಳಿಗೆ

$$t = \text{ನಿಯತಾಂಕ} + \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{1}{C^{n-1}} \quad \cdots\cdots (6{\cdot}17)$$

t – $\frac{1}{C^{n-1}}$ ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆ.

ಅಂದರೆ ಎರಡನೆಯ ವರ್ಗ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ $t - \frac{1}{C}$ ಮತ್ತು ಮೂರನೆಯ ವರ್ಗ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ $t - \frac{1}{C^2}$ ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆಯಾಗಿರುವುವು.

ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶ ಇವುಗಳಲ್ಲಿ ಯಾವುದಕ್ಕೆ ಹೊಂದಿಕೊಳ್ಳುತ್ತದೊ ಎಂದು ನೋಡಿ, ವರ್ಗವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.

(iii) **'ಅರ್ಧಜೀವಿತ' ಕಾಲ ವಿಧಾನ :**

$$t_{\frac{1}{2}} = \text{ಸ್ಥಿರಾಂಕ} \times \frac{1}{C_0^{\,n-1}}$$

ಪ್ರಾರಂಭದ ಸಾರತೆಗಳು a_1 ಮತ್ತು a_2 ಆಗಿದ್ದಾಗ, ಅರ್ಧಕಾಲಗಳು t_1 ಮತ್ತು t_2 ಆಗಿದ್ದರೆ,

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

$$\log \frac{t_1}{t_2} = (n-1) \log \frac{a_2}{a_1} \qquad \cdots \quad (6{\cdot}18)$$

ಈ ಸಮೀಕರಣದ ಸಹಾಯದಿಂದ, ವರ್ಗವನ್ನು (n) ಪಡೆಯಬಹುದು.

(iv) **ಭಿನ್ನತೆಯ ವಿಧಾನ** (differential method) :

$$\text{ಕ್ರಿಯಾದರ} \; -\frac{dC}{dt} = kC^n, \quad n = \text{ವರ್ಗ}$$

ಆರಂಭದ ಸಾರತೆಯನ್ನು ವ್ಯತ್ಯಾಸಮಾಡಿ, ಎರಡು ಪ್ರಯೋಗಗಳನ್ನು ನಡೆಸಿದರೆ,

$$R_1 = -\frac{dC_1}{dt} = kC_1^{\,n} \; \text{ಮತ್ತು} \; R_2 = \frac{-dC_2}{dt} = kC_2^{\,n}$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n$$

$$n \log \frac{C_2}{C_1} = \log \frac{R_2}{R_1}$$

$$n = \frac{\log (R_2/R_1)}{\log (C_2/C_1)} \qquad \cdots \quad (6{\cdot}19)$$

ಸಾರತೆ – ಕಾಲ ನಕ್ಷೆಯನ್ನು ಬರೆದು, ಪ್ರವಣವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡರೆ $\frac{dC}{dt}$ ಬರುತ್ತದೆ. $\log\left(\frac{-dC}{dt}\right)$ ವಿರುದ್ಧ C ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆ. ಇದರ ಪ್ರವಣದಿಂದ n ನ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.

(v) **ಪರಿವರ್ತಕಗಳ ಪ್ರಮಾಣವನ್ನು ಬದಲಾಯಿಸುವುದು**

$$\frac{dx}{dt} = kC_{A_a} \times C_{B_b}$$

ಒಂದು ಅಲ್ಪಕಾಲಾವಧಿಯಲ್ಲಿ $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ಅನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿದು, C_A ಅನ್ನು ದ್ವಿಗುಣಮಾಡಿ (C_B ಸ್ಥಿರ) ಮತ್ತೆ $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ಕಂಡುಹಿಡಿಯುವುದು. ಆಗ

$$\frac{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) \text{ ಎರಡನೆಯ ಪ್ರಯೋಗ}}{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) \text{ ಮೊದಲನೆಯ ಪ್ರಯೋಗ}} = \frac{k\,(2\,C_A)^a \times (C_B)^b}{k\,(C_A)^a \times (C_B)^b} = 2^a$$

ಹೀಗೆ ಪರಿವರ್ತಕ Aಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ವರ್ಗವನ್ನು ಗಣಿಸಬಹುದು (a). ಇದೇ ರೀತಿಯಲ್ಲಿ b ಅಂದರೆ Bಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ವರ್ಗವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು. ಕ್ರಿಯೆಯ ವರ್ಗ $(a+b)$.

(vi) **ಪೃಥಕ್ಕರಣ ವಿಧಾನ** (isolation method) : ಒಂದನ್ನು ಬಿಟ್ಟು (ಅಂದರೆ A) ಉಳಿದ ಎಲ್ಲ ಪರಿವರ್ತಕಗಳನ್ನೂ ಅತ್ಯಧಿಕ ಪರಿಮಾಣದಲ್ಲಿ ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ನಡೆಸಲಾಗುವುದು. ಇದರಿಂದ Aಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ಕ್ರಿಯಾ ವರ್ಗ ತಿಳಿಯುವುದು. ಇದೇ ರೀತಿಯಲ್ಲಿ ಉಳಿದ ಪರಿವರ್ತಕಗಳಿಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ವರ್ಗಗಳನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿದರೆ, ಈ ವರ್ಗಗಳ ಮೊತ್ತವೆ ಮೂಲಕ್ರಿಯೆಯ ವರ್ಗ.

ಕ್ರಿಯಾ ದರದ ಮೇಲೆ ತಾಪದ ಪ್ರಭಾವ–ಅರ್‌ಹೀನಿಯಸ್‌ನ ಸಮೀಕರಣ

ಕ್ರಿಯಾದರದ ಮೇಲೆ ತಾಪದ ಪ್ರಭಾವ ಗಣನೀಯ. ತಾಪದಲ್ಲಿ ಪ್ರತಿ 10° ಸೆಂ. ಏರಿಕೆಗೆ ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯಾದರ ಎರಡು ಅಥವಾ ಮೂರು ಪಟ್ಟು ಹೆಚ್ಚುವುದು. ಈ ಹೆಚ್ಚಳ ಅನಿಲ ಹಾಗೂ ದ್ರಾವಣ ಅವಸ್ಥೆಗಳಲ್ಲಿ ಕಂಡುಬಂದಿದೆ.

ಅನೇಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ವೇಗ ಸ್ಥಿರ (k) ತಾಪದೊಡನೆ ಘಾತೀಯವಾಗಿ (exponentially) ಹೆಚ್ಚುವುದೆಂದು ಅರ್‌ಹೀನಿಯಸ್ (1889) ತೋರಿಸಿದ್ದಾನೆ. log k

ಮತ್ತು $\frac{1}{T}$ ಇವುಗಳ ನಕ್ಷಾತ್ಮಕ ಸಂಬಂಧ ಸರಳರೇಖೆ. ಈ ಸಂಬಂಧವನ್ನು ಈ ರೀತಿಯಾಗಿ ಸೂಚಿಸಬಹುದು.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \cdots\cdots (6{\cdot}20)$$

ಇದನ್ನು ಅನುಕಲನಮಾಡಿದರೆ

$$\ln k = \text{ಸ್ಥಿರ} - \frac{E}{RT}$$

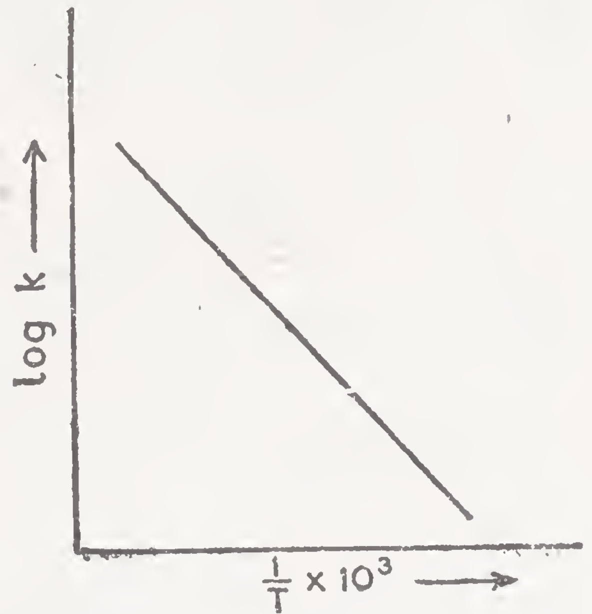
$$\text{ಅಥವಾ} \log k = \text{ಸ್ಥಿರ} - \frac{E}{2{\cdot}303R} \times \frac{1}{T}$$

$$k = A_e^{-E/RT} \quad \cdots\cdots (6{\cdot}21)$$

$$\log k = \log A - \frac{E}{2{\cdot}303\,RT} \quad \cdots\cdots (6{\cdot}22)$$

ಇವು ಅರ್‌ಹೀನಿಯಸ್ ಸಮೀಕರಣದ ವಿವಿಧ ರೂಪಗಳು. ಇಲ್ಲಿ A ಎಂಬುದು ಒಂದು ಸ್ಥಿರ. ಇದನ್ನು ಆವರ್ತನಾಂಶ (frequency factor) ಎಂದು ಕರೆಯುವರು. E ಎಂಬುದು ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿ (activation energy). ಒಂದು ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಇವುಗಳ ಬೆಲೆಗಳು ನಿರ್ದಿಷ್ಟವಾದುವುಗಳು.

$\log k$ ಮತ್ತು $\frac{1}{T}$ ಇವುಗಳ ನಕ್ಷಾತ್ಮಕ ಸಂಬಂಧ ಸರಳರೇಖೆ. ಈ ಸರಳರೇಖೆಯ ಪ್ರವಣ $= \frac{E}{2{\cdot}303\,R}$. ಇದರಿಂದ Eಯ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು. ಈ ರೇಖೆಯ ಛೇದದಿಂದ (intercept) ಆವರ್ತನಾಂಶ Aನ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.



ಚಿತ್ರ 6.2

E ಬೆಲೆಯನ್ನು ಇನ್ನೊಂದು ರೀತಿ ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು. ತಾಪ T_1 ಮತ್ತು T_2 ಗಳಲ್ಲಿ, k_1 ಮತ್ತು k_2 ಗಳು ವೇಗಸ್ಥಿರಗಳಾದರೆ,

$$\log k_1 = \log A - \frac{E}{2{\cdot}303\,RT_1}$$

$$\log k_2 = \log A - \frac{E}{2{\cdot}303\,RT_2}$$

ಇವುಗಳನ್ನು ಒಂದರಿಂದ ಇನ್ನೊಂದನ್ನು ಕಳೆದರೆ

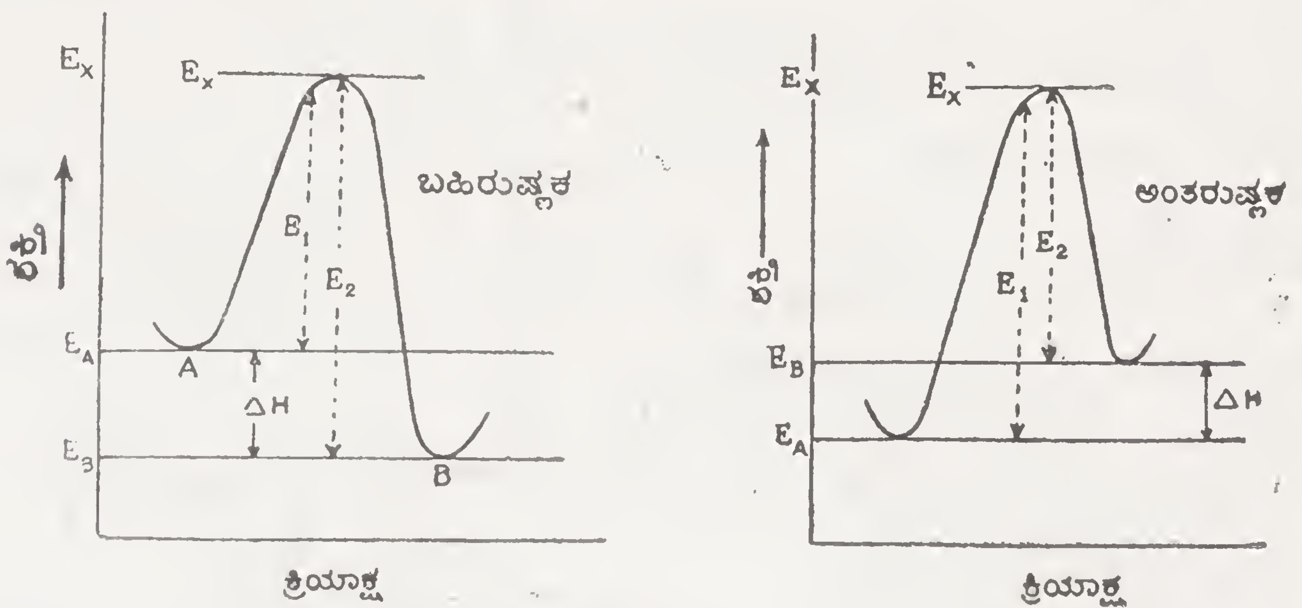
$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2{\cdot}303\,R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1\,T_2}\right) \quad \cdots\cdots (6{\cdot}23)$$

ಅಥವಾ $$E = \frac{2{\cdot}303\,R\,T_1T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \log \frac{k_2}{k_1} \quad \cdots\cdots (6{\cdot}23a)$$

ಈ ಸಮೀಕರಣದಿಂದ E ನ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು. k_2/k_1 ಅನುಪಾತ ಆಯಾಮರಹಿತವಾದುದು (dimensionless). Rನ ಮಾನ ಶಕ್ತಿ/ಡಿಗ್ರಿ ಆದ್ದರಿಂದ E ಶಕ್ತಿಮಾನವನ್ನು ಹೊಂದಿರುವುದು. ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ E ಯನ್ನು ಉಷ್ಣಮಾನದಲ್ಲಿ ಅಂದರೆ ಕ್ಯಾಲೊರಿ ಇಲ್ಲವೆ ಕಿಲೊಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಲ್ಲಿ ಸೂಚಿಸುವರು.

ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿ

ಅರ್‌ಹೀನಿಯಸ್‌ನ ಕಲ್ಪನೆಯಂತೆ, ರಾಸಾಯನಿಕ ಪರಿವರ್ತನೆ ಹೊಂದುವುದಕ್ಕೆ ಮುನ್ನ ಅಣುಗಳಿಗೆ ಒಂದು ಕನಿಷ್ಠಮಟ್ಟದ ಶಕ್ತಿಯಿರಬೇಕು. ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಬೇಕಾದರೆ ಅಣು ಅಥವಾ ಅಣುಗಳು ಈ ಶಕ್ತಿಮಟ್ಟಕ್ಕೆ ಏರಬೇಕು. ಅಂದರೆ ಅಣುಗಳು ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಪೂರ್ವಭಾವಿಯಾಗಿ ಅಧಿಕ ಶಕ್ತಿಯುತ ಅಥವಾ ಉತ್ತೇಜಿತವಾಗಿರ ಬೇಕು. ಇದನ್ನು ಒಂದು ನಕ್ಷೆಯ ಸಹಾಯದಿಂದ ಅರ್ಥಮಾಡಿಕೊಳ್ಳಬಹುದು.



ಚಿತ್ರ 6.3

ಪರಿವರ್ತಕದ ಸರಾಸರಿ ಶಕ್ತಿ E_A ಮತ್ತು ಫಲಿತ ವಸ್ತುವಿನ ಸರಾಸರಿ ಶಕ್ತಿ E_B ·

E_A ಯು E_B ಗಿಂತ ಹೆಚ್ಚಾಗಿದ್ದರೂ ಪರಿವರ್ತಕ A, ಫಲಿತವಸ್ತು B ಗೆ ಒಡನೆಯೆ ಪರಿವರ್ತನೆ ಹೊಂದುವುದಿಲ್ಲ. ಒಂದು ಕನಿಷ್ಠ ಶಕ್ತಿಯ ಮಟ್ಟ E_xಗೆ ಪರಿವರ್ತಕ ಏರಿಸಲ್ಪಟ್ಟ ಅನಂತರವೆ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವುದು. ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಬೇಕಾದರೆ ಪರಿವರ್ತಕ ಪಡೆಯಬೇಕಾದ ಅಧಿಕ ಶಕ್ತಿ ($E_x - E_A$). ಇದಕ್ಕೆ ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿಯೆಂದು ಹೆಸರು (E_1). E_x ಅಥವಾ ಇನ್ನೂ ಹೆಚ್ಚು ಶಕ್ತಿಮಟ್ಟದಲ್ಲಿರುವ ಅಣುಗಳು "ಉತ್ತೇಜಿತ ಸ್ಥಿತಿ"ಯಲ್ಲಿವೆ. ಇಂಥ ಅಣುಗಳು ಮಾತ್ರ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಪಾಲ್ಗೊಳ್ಳಲು ಅರ್ಹ.

ರಾಸಾಯನಿಕ ಬದಲಾವಣೆ ನಂತರ ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳ ಸರಾಸರಿ ಶಕ್ತಿ E_B. ಅಂದರೆ $(E_x - E_B) = E_2$ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುತ್ತದೆ. $E_2 > E_1$ ಆದರೆ ಬಹಿರುಷ್ಣಕ (exothermic) ಕ್ರಿಯೆ. $E_2 < E_1$ ಆದರೆ ಅಂತರುಷ್ಣಕ (endothermic) ಕ್ರಿಯೆ.

ರಾಸಾಯನಿಕ ಬದಲಾವಣೆ ನಡೆಯಬೇಕಾದರೆ, ಅಣುಗಳು ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಹೊಂದಿರಬೇಕೆಂಬ ಕಲ್ಪನೆ ಈಗ ಸರ್ವಸಮ್ಮತವಾಗಿದೆ. ಅಣುಗಳು ಹೇಗೆ ಉತ್ತೇಜಿತವಾಗುತ್ತವೆ ಮತ್ತು ಪರಿವರ್ತನೆಯಲ್ಲಿ ಹೇಗೆ ವರ್ತಿಸುತ್ತವೆ ಎಂಬ ಪ್ರಶ್ನೆ ಉದ್ಭವವಾಗುತ್ತದೆ—ಅಂದರೆ ಪರಿವರ್ತನಾ ವಿಧಾನವನ್ನು (reaction mechanism) ವಿವರಿಸಲು ಎರಡು ವಾದಗಳು ಮಂಡಿಸಲ್ಪಟ್ಟಿವೆ : (i) ಸಂಘಟ್ಟನ ವಾದ (collision theory of reaction rates) ಮತ್ತು (ii) ಸಂಕ್ರಮಣಸ್ಥಿತಿ ವಾದ (transition state theory) ಅಥವಾ ನಿರಪೇಕ್ಷ ಕ್ರಿಯಾದರ ವಾದ (absolute reaction rate theory).

ಸಂಘಟ್ಟನ ವಾದ. A ಮತ್ತು B ಎಂಬ ಅಣುಗಳ ನಡುವೆ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಬೇಕಾದರೆ ಇವು ಪರಸ್ಪರ ಸಂಘಟ್ಟಿಸಬೇಕು. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ತಾಪ ಮತ್ತು ಸಾರತೆಯಲ್ಲಿ (ಒತ್ತಡ) ಇಂಥ ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳು ಎಷ್ಟು ಸಲ ನಡೆಯಬಹುದೆಂದು ಲೆಕ್ಕ ಹಾಕಬಹುದು.

$$Z_{AB} = n_A n_B \ \sigma^2_{A,B} \left(8\pi RT \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (6{\cdot}24)$$

ಇಲ್ಲಿ Z_{AB} ಸಂಘಟ್ಟನ ಸಂಖ್ಯೆ (ಒಂದು ಸೆಕಂಡಿನಲ್ಲಿ, ಒಂದು ಮಿ.ಲೀ.ನಲ್ಲಿ)

n_A, n_B A ಮತ್ತು B ಅಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ

M_A, M_B ಅನಿಲಗಳ ಅಣುತೂಕ.

σ_{AB} = ಸರಾಸರಿ ಸಂಘಟ್ಟನ ವ್ಯಾಸ $= \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$.

ಈ ಸಮೀಕರಣದ ಸಹಾಯದಿಂದ ಗಣಿಸಿ ಬಂದ ಸಂಘಟ್ಟನ ಸಂಖ್ಯೆಯನ್ನು ಪರಿವರ್ತನೆ ಹೊಂದಿದ ಅಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆಗೆ (ಪ್ರಾಯೋಗಿಕವಾಗಿ ನಿರ್ಧರಿಸಿದ ಸಂಖ್ಯೆ) ಹೋಲಿಸಿದರೆ, ಮೊದಲನೆಯದು ತುಂಬಾ ಹೆಚ್ಚಾಗಿರುವುದು ಕಂಡುಬರುತ್ತದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ, ತಾಪ 556° ಕೆ. ಮತ್ತು ಸಾರತೆ ಮೋಲ್/ಲೀಟರ್‌ನಲ್ಲಿ, HI ಅಣುಗಳ ಸಂಘಟ್ಟನ ಸಂಖ್ಯೆ

6×10^{31} (ಒಂದು ಸೆಕೆಂಡಿಗೆ, ಒಂದು ಮಿ.ಲೀ.ಗೆ). ಆದರೆ ಪ್ರಾಯೋಗಿಕ ಸಂಖ್ಯೆ ಸುಮಾರು 2×10^{14}. ಅಂದರೆ 10^{17} ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳಲ್ಲಿ ಒಂದು ಮಾತ್ರ ವಿಭಜನೆಯಲ್ಲಿ ಪರಿಣಾಮ ಹೊಂದುತ್ತದೆ. ತಾಪದ ಪ್ರಭಾವವನ್ನು ಗಮನಿಸಿದರೆ ವೈಪರೀತ್ಯ ಕಂಡುಬರುತ್ತದೆ. ಸಂಘಟ್ಟನಾವರ್ತ (collision frequency) $T^{\frac{1}{2}}$ಗೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುದು ತಿಳಿಯುತ್ತದೆ (ಸಮೀಕರಣ 6·24). ಉದಾಹರಣೆಗೆ ತಾಪವನ್ನು 500 ರಿಂದ 510° Kಗೆ ಏರಿಸಿದರೆ, ಸಂಘಟ್ಟನಾವರ್ತ $\left(\frac{510}{500}\right)^{\frac{1}{2}} = 1{\cdot}01 \approx 1\%$ ಏರುತ್ತದೆ. ಆದರೆ ಕ್ರಿಯಾದರ ಶೇಕಡ 200 ರಷ್ಟು ಅಥವಾ ಇನ್ನೂ ಅಧಿಕವಾಗಿ ಹೆಚ್ಚಬಹುದು.

ಈ ಪ್ರಾಯೋಗಿಕಾಂಶಗಳಿಗೆ ವಿವರಣೆಯನ್ನು ಚಲನವಾದದ ಆಧಾರದ ಮೇಲೆ ನೀಡಬಹುದು. ಅನಿಲದ ಅಣುಗಳು ರಾಸಾಯನಿಕವಾಗಿ ಸಮನಾಗಿದ್ದರೂ, ಭೌತಿಕವಾಗಿ ಅಲ್ಲ. ಅವುಗಳ ವೇಗದಲ್ಲಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವುಂಟು. ಅಂದರೆ ಅವುಗಳ ಚಲನಶಕ್ತಿ ಭಿನ್ನ. ಒಂದು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಪ್ರಮಾಣಕ್ಕಿಂತಲೂ ಹೆಚ್ಚು ಚಲನಶಕ್ತಿ ಹೊಂದಿದ ಅಣುಗಳು ಮಾತ್ರ ಸಂಘಟ್ಟಿಸಿದಾಗ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ಜರುಗುವುದು. ಉಳಿದ ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳು ನಿಷ್ಫಲ. ರಾಸಾಯನಿಕ ಪರಿವರ್ತನೆಗಾಗಿ, ಅಣುಗಳು ಹೊಂದಿರಬೇಕಾದ ಈ ಕನಿಷ್ಠ ಶಕ್ತಿಗೆ ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿಯೆಂದು ಹೆಸರು. ಅನಿಲದ ಅಣುಗಳ ಪರಸ್ಪರ ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳಿಂದ, ಪರಸ್ಪರ ಶಕ್ತಿ ವಿನಿಮಯವಾಗುತ್ತಲೆ ಇರುತ್ತದೆ. ಇದರ ಫಲವಾಗಿ ಕೆಲವು ಅಣುಗಳು ಅಧಿಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಹೊಂದಿರಲು ಸಾಧ್ಯ. ಇಂತಹ ಅಣುಗಳ ಸಂಘಟ್ಟನೆಯಿಂದ ಮಾತ್ರ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯುವುದು. ಇಂತಹ ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳು ಒಟ್ಟು ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳಲ್ಲಿ ಒಂದು ಅಂಶ ಮಾತ್ರ. ತಾಪ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಉತ್ತೇಜಿತ ಅಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆಯೂ ಹೆಚ್ಚುತ್ತದೆ. ಫಲಪ್ರದವಾದ ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳ ಸಂಖ್ಯೆಯೂ ಹೆಚ್ಚುವುದರಿಂದ, ಕ್ರಿಯಾದರವೂ ಹೆಚ್ಚುತ್ತದೆ.

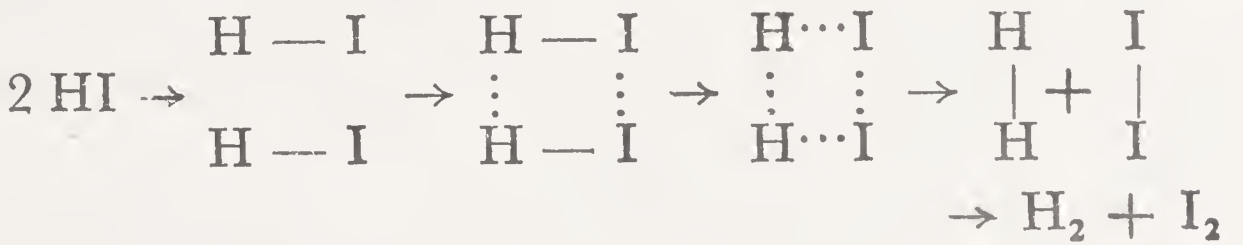
ಅಧಿಕ ಶಕ್ತಿ (E) ಯುಳ್ಳ ಅಣುಗಳ ಸಂಘಟ್ಟನ ಪ್ರಮಾಣ $e^{-E/RT}$. ತಾಪ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಕ್ರಿಯಾದರ ತುಂಬಾ ಹೆಚ್ಚಲು ಸಂಘಟ್ಟನಾವರ್ತಕ್ಕಿಂತಲೂ ಈ ಗುಣಕ ಪದವೆ ಕಾರಣ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ $E = 40{,}000$ ಕ್ಯಾಲೊರಿ ಆದರೆ 500° Kನಲ್ಲಿ $e^{-E/RT} = 4{\cdot}27 \times 10^{-16}$. 510° Kನಲ್ಲಿ $9{\cdot}46 \times 10^{-16}$ ಅಂದರೆ ಶೇಕಡ 100ಕ್ಕೂ ಹೆಚ್ಚು. ಒಟ್ಟು ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳು Z ಆಗಿದ್ದರೆ, ಕ್ರಿಯಾಮುಖವಾದ ಸಂಘಟ್ಟನೆಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ $= Z e^{-E/RT}$ ಆಗುವುದು. . . . (6·25)

ಈ ಸಮೀಕರಣ ಅರ್‌ಹೀನಿಯಸ್ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು (6·21) ಹೋಲುತ್ತದೆ. ಅರ್‌ಹೀನಿಯಸ್ ಸಮೀಕರಣದ ಆವರ್ತನ ಪದ A, ಸಂಘಟ್ಟನಾವರ್ತ Z ಗೆ ಸಮಾನವಾದುದು.

ಸಂಕ್ರಮಣ ಸ್ಥಿತಿ ವಾದ (ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ ವಾದ) (transition state theory or activated complex theory) : ಈ ವಾದದ ಪ್ರಕಾರ, ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಮೊದಲು ಮಧ್ಯವರ್ತಿ ಸಂಕೀರ್ಣ ಅಣುವನ್ನು ಕೊಡುತ್ತವೆ. ಎರಡು ಅಣುಗಳು ಪರಸ್ಪರ ಸಮೀಪಿಸಿದಾಗ, ಅವುಗಳ ವೇಲೆನ್ಸಿ ಬಂಧಗಳು ಮತ್ತು ಶಕ್ತಿಗಳಲ್ಲಿ ಪುನರ್ರಚನೆಯುಂಟಾಗಿ, ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣವೊಂದು (activated complex) ಮೈದಳೆಯುವುದು. ಈ ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ ಕ್ಷಣಿಕವಾದುದು ಮತ್ತು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ವೇಗದಲ್ಲಿ ವಿಭಜಿತವಾಗಿ ಫಲಿತವಸ್ತುಗಳನ್ನು ಕೊಡುತ್ತದೆ.

ಪರಿವರ್ತಕಗಳು $\rightleftharpoons$ ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ $\rightarrow$ ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳು.

ಉದಾಹರಣೆಗೆ



ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ ಒಂದು ಪ್ರತ್ಯೇಕವಾದ ವಸ್ತು. ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ ರೂಪವನ್ನು ತಾಳಲು ಆವಶ್ಯಕವಾದ ಅಧಿಕ ಶಕ್ತಿಯೆ ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿ. ಅಂದರೆ ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಮತ್ತು ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣಗಳ ಶಕ್ತಿಯಲ್ಲಿನ ವ್ಯತ್ಯಾಸ. ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣದ ಶಕ್ತಿ ಪುಟ (೧೦೬) ರಲ್ಲಿರುವ ಚಿತ್ರದಲ್ಲಿ ತೋರಿರುವ ಶಿಖರವನ್ನು ಮುಟ್ಟಲು ಸಾಕಾಗುವುದು.

ಮಾದರಿ ಲೆಕ್ಕಗಳು

1 ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್ ವಿಭಜನೆ — ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್ ದ್ರಾವಣಕ್ಕೆ ಫೆರಿಕ್‌ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಹಾಕಿದರೆ, ಅದು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಿ ವರ್ತಿಸಿ, ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್ ವಿಭಜನೆಯಾಗುತ್ತದೆ. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಗಾತ್ರ ದ್ರಾವಣವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು, ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಪರ್ಮ್ಯಾಂಗನೇಟ್‌ನಿಂದ ಅನುಮಾಪನಮಾಡಿ, ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಪ್ರಮಾಣವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು. ಇಂತಹ ಪ್ರಯೋಗವೊಂದರ ಫಲಿತಾಂಶಗಳು ಇಂತಿವೆ.

ಕಾಲ, ಮಿನಿಟುಗಳಲ್ಲಿ	0	10	20
ಬಳಸಿದ $KMnO_4$ ಮಿ.ಲೀ.ಗಳಲ್ಲಿ	22·8	13·8	8·5

ಈ ದತ್ತಾಂಶದಿಂದ (*a*) ವಿಭಜನೆ ಅರ್ಧಮಟ್ಟಕ್ಕೆ ನಡೆಯಲು ಬೇಕಾದ ಕಾಲ (*b*) 5 ಮಿನಿಟಿನ ಅನಂತರ ವಿಭಜಿತವಾದ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಪ್ರಮಾಣ, ಇವುಗಳನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ. (*c*) ಈ ಕ್ರಿಯೆಯು ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗದ್ದೆಂದು ತೋರಿಸಿ.

ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗ ಸಮೀಕರಣ

$$\mathrm{k} = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$a = 22{\cdot}8 \cdot \quad x = (22{\cdot}8 - 13{\cdot}8)$ 10 ಮಿನಿಟುಗಳ ಅನಂತರ

$\quad = (22{\cdot}8 - 8{\cdot}5)$ 20 ಮಿನಿಟುಗಳ ಅನಂತರ

10 ಮಿನಿಟುಗಳ ಅನಂತರ, $\mathrm{k} = \frac{2{\cdot}303}{10} \log \frac{22{\cdot}8}{13{\cdot}8} = 0{\cdot}0501$

20 ಮಿನಿಟುಗಳ ಅನಂತರ, $\mathrm{k} = \frac{2{\cdot}303}{20} \log \frac{22{\cdot}8}{8{\cdot}5} = 0{\cdot}0507$

k ನ ಬೆಲೆ ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆ ಸಮನಾಗಿರುವುದರಿಂದ, ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು. k ನ ಸರಾಸರಿ ಬೆಲೆ 0·0504.

(*a*) ಕ್ರಿಯೆ ಅರ್ಧಮಟ್ಟಕ್ಕೆ ನಡೆಯಬೇಕಾದರೆ 11·4 ಮಿ.ಲೀ. ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಪರ್ಮ್ಯಾಂಗನೇಟ್ ಬೇಕು.

$$t = \frac{2{\cdot}303}{\mathrm{k}} \log \frac{a}{a-x}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2{\cdot}303}{\mathrm{k}} \log \frac{a}{\frac{1}{2}a} = \frac{2{\cdot}303}{\mathrm{k}} \log 2$$

$$= \frac{2{\cdot}303}{0{\cdot}0504} \times 0{\cdot}3010$$

$= 13{\cdot}75$ ಮಿನಿಟುಗಳು

(*b*) 5 ಮಿನಿಟುಗಳಲ್ಲಿ, $\mathrm{k} = \frac{2{\cdot}303}{5} \log \frac{22{\cdot}8}{(22{\cdot}8-x)}$

$$0{\cdot}0504 = \frac{2{\cdot}303}{5} \log \frac{22{\cdot}8}{(22{\cdot}8-x)}$$

$$0{\cdot}1095 = \log \frac{22{\cdot}8}{(22{\cdot}8-x)}$$

$$\therefore \; 1{\cdot}286 = \frac{22{\cdot}8}{(22{\cdot}8 - x)}$$

$$x = 5{\cdot}08$$

$$\text{ವಿಭಜಿತಾಂಶ (fraction decomposed)} = \frac{5{\cdot}08}{22{\cdot}8} = 0{\cdot}223$$

2 ಸಕ್ಕರೆಯ **ವಿಪರ್ಯಯ** (Inversion) : ಪ್ರಾಯೋಗಿಕ ಬೆಲೆಗಳು.

ಮಿನಿಟುಗಳಲ್ಲಿ ಕಾಲ (t)	0	18	36·8	101·7	∞
ಭ್ರಮಣ (α)	+24·1	+17·7	+12·4	0·3	—10·7

ಈ ಬೆಲೆಗಳಿಂದ ಈ ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದೆಂದು ತೋರಿಸಿ.

ಭ್ರಮಣದಲ್ಲಿ ಒಟ್ಟು ವ್ಯತ್ಯಾಸ $\alpha_0 - \alpha_\infty = 24{\cdot}1 - (-10{\cdot}7)$
$= 34{\cdot}8^\circ$

$$\alpha_0 - \alpha_\infty \propto a$$

ಕಾಲ t ನಲ್ಲಿರುವ ಸಾರತೆ $(a - x) \propto \alpha_t - \alpha_\infty$

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

$$t = 18 \text{ ರಲ್ಲಿ}, \quad k = \frac{2{\cdot}303}{18} \log \frac{34{\cdot}8}{28{\cdot}4} = 0{\cdot}01119$$

$$t = 36{\cdot}8 \text{ ರಲ್ಲಿ}, \quad k = \frac{2{\cdot}303}{36{\cdot}8} \log \frac{34{\cdot}8}{23{\cdot}1} = 0{\cdot}01123$$

$$t = 101{\cdot}7 \text{ ರಲ್ಲಿ}, \quad k = \frac{2{\cdot}303}{101{\cdot}7} \log \frac{34{\cdot}8}{11{\cdot}04} = 0{\cdot}01129$$

ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗದ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಬಳಸಿ ಗಣಿಸಿದ k ಬೆಲೆಗಳು ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆ ಸಮನಾಗಿರುವುದರಿಂದ, ಕ್ರಿಯೆ ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು.

3 ಒಂದು ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಯ ಅರ್ಧಜೀವಿತ ಕಾಲ 33·3 ಮಿನಿಟುಗಳು. ಆರಂಭದ ಸಾರತೆಯ $\frac{1}{10}$ ರಷ್ಟಾಗಲು ಎಷ್ಟು ಕಾಲ ಬೇಕು ?

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2{\cdot}303}{k} \log 2 = \frac{0{\cdot}693}{k} = 33{\cdot}3$$

$$\therefore \; k = \frac{0{\cdot}693}{33{\cdot}3}$$

$$t_{\frac{1}{10}} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a/10} = 2.303 \log 10$$

$$= \frac{2.303}{k} = \frac{2.303 \times 33.3}{0.693} = 110.7 \text{ ಮಿನಿಟುಗಳು}$$

4 ಎರಡು ಪರಿವರ್ತಕಗಳ ನಡುವೆ ಎರಡನೆಯ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಯೊಂದು ನಡೆದಿದೆ. ಪ್ರತಿ ಪರಿವರ್ತಕದ ಆರಂಭಿಕ ಸಾರತೆ $0.1M$. 30 ಮಿನಿಟುಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆ ಶೇ. 10ರಷ್ಟು ನಡೆದರೆ, ಆ ಕ್ರಿಯೆಯ ವೇಗ ಸ್ಥಿರ ಮತ್ತು ಅರ್ಧಜೀವಿತ ಕಾಲಗಳೆಷ್ಟು ? ಶೇ. 40 ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಲು ಎಷ್ಟು ಕಾಲ ಬೇಕು ?

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \qquad x = 0.1\,a$$

$$= 0.1 \times 0.1 = 0.01$$

$$30 = \frac{1}{k} = \frac{0.01}{0.1 \times 0.09} = \frac{1}{0.9}$$

$$\therefore\ k = \tfrac{1}{27} = 0.037 \text{ ಲೀಟರ್ ಮೋಲ್}^{-1} \text{ ಮಿನಿಟು}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{a/2}{a \times a/2} = \frac{1}{ka}$$

$$= \frac{27}{0.1} = 270 \text{ ಮಿನಿಟುಗಳು}$$

$$t_{40\%} = \frac{1}{k} \cdot \frac{0.04}{0.1\,(1-0.04)}$$

$$= \frac{1}{k} \cdot \frac{0.04}{0.006} = \frac{1}{k} \cdot \frac{4}{0.6}$$

$$= \frac{27 \times 40}{6} = 180 \text{ ಮಿನಿಟುಗಳು.}$$

5 25° ಸೆಂ. ಮತ್ತು 65° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ನೈಟ್ರೋಜನ್ ಪೆಂಟಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆಯ ವೇಗ ಸ್ಥಿರಾಂಕಗಳು ಕ್ರಮವಾಗಿ 3.46×10^{-5} ಮತ್ತು 4.87×10^{-3}. ಇದರಿಂದ ಈ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ.

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2.303\,R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$K_1 = 3{\cdot}46 \times 10^{-5}, \quad K_2 = 4{\cdot}87 \times 10^{-3}$$

$$T_1 = 298^\circ \text{ ನಿ}\cdot, \quad T_2 = 338^\circ \text{ ನಿ}\cdot$$

$$\therefore \log \frac{4{\cdot}87 \times 10^{-3}}{3{\cdot}46 \times 10^{-5}} = \frac{E}{2{\cdot}303 \times 2} \left[\frac{338-298}{338 \times 298} \right]$$

$$\therefore E = \frac{4{\cdot}606}{40} \times 338 \times 298 \times \log \frac{4{\cdot}87 \times 10^{-3}}{3{\cdot}46 \times 10^{-5}}$$

$$= 24{,}910 \text{ ಕ್ಯಾಲೋರಿಗಳು.}$$

ಅಭ್ಯಾಸ

1 ಈಥೈಲ್‌ಅಸಿಟೇಟ್‌ನ ಸಾಬೂನೀಕರಣದಿಂದ ದೊರೆತ ಫಲಿತಾಂಶಗಳನ್ನು ಕೆಳಗೆ ಕೊಟ್ಟಿದೆ. ಇದರಿಂದ ಈ ಕ್ರಿಯೆ ಎರಡನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದೆಂದು ತೋರಿಸಿ. ಪರಿವರ್ತಕ ಮಿಶ್ರಣದಿಂದ 25 ಮಿ.ಲೀ. ಅನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಮಧ್ಯೆ ಮಧ್ಯೆ ಆಮ್ಲದಿಂದ ಅನುಮಾಪನ ಮಾಡಲಾಯಿತು.

ಕಾಲ t (ಮಿನಿಟುಗಳು)	0	5	15	25	35
ಅನುಮಾಪನ ಬೆಲೆ v (ಮಿ.ಲೀ.)	16.00	10.24	6.13	4.32	3.41

2 ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಯೊಂದರ 'ಅರ್ಧಜೀವಿತ ಕಾಲ' 100 ಸೆಕಂಡ್. ಕ್ರಿಯೆ ಶೇ. 90 ರಷ್ಟು ನಡೆಯಬೇಕಾದರೆ ಎಷ್ಟು ಕಾಲ ಬೇಕಾಗುವುದು ? ಇದೇ ಕ್ರಿಯೆ ಎರಡನೆ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು, ಒಂದೇ ಒಂದು ಪರಿವರ್ತಕವಿದ್ದರೆ, ಈ ಕಾಲವೆಷ್ಟು ?

3 ಕಾದ ಟಂಗ್‌ಸ್ಟನ್ ಸಂಪರ್ಕದಲ್ಲಿ ಅಮೋನಿಯ ವಿಭಜನೆಯಿಂದ ಈ ಕೆಳಗಿನ ಫಲಿತಾಂಶ ದೊರೆಯಿತು.

ಪ್ರಾರಂಭದ ಒತ್ತಡ (ಮಿ.ಮೀ. ಪಾದರಸ)	185	150	105	65
ಅರ್ಧಜೀವಿತ ಕಾಲ (ಸೆಕಂಡ್)	290	460	670	820

ಕ್ರಿಯೆಯ ವರ್ಗವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ.

4 ಎರಡನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಯೊಂದು 500 ಸೆಕಂಡ್‌ಗಳಲ್ಲಿ ಶೇ. 20 ನಡೆಯುತ್ತದೆ. $a = b$ ಆಗಿದ್ದರೆ, ಶೇ. 60ರಷ್ಟು ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಲು ಎಷ್ಟು ಕಾಲ ಬೇಕಾಗುವುದು ?

5 1030°ಕೆ. ನಲ್ಲಿ ನೈಟ್ರಸ್ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆಯಿಂದ ಬಂದ ಕೆಲವು ಫಲಿತಾಂಶಗಳು ಹೀಗಿವೆ.

ಪ್ರಾರಂಭದ ಒತ್ತಡ (ಮಿ.ಮೀ. ಪಾದರಸ)	52.5	114	139	278	296	360
ಅರ್ಧಜೀವಿತ ಕಾಲ (ಸೆಕಂಡ್)	860	490	470	300	255	212

ನಕ್ಷೆಯ ಸಹಾಯದಿಂದ, ವರ್ಗ ಮತ್ತು ವೇಗಸ್ಥಿರದ ಸರಾಸರಿ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡು ಹಿಡಿಯಿರಿ.

6 ಎರಡನೆ ವರ್ಗದ ಕ್ರಿಯೆಯೊಂದರ ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿ 40 ಕಿ. ಕ್ಯಾ./ಮೋಲ್. 500°ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ವೇಗ ಸ್ಥಿರ 25 ಆದರೆ, 600° ಸೆಂ. ನಲ್ಲಿ ವೇಗಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆ ಎಷ್ಟು ?

7 25° ಸೆಂ. ನಲ್ಲಿ ಈಥೈಲ್ ಅಸಿಟೇಟ್‌ನ ಸಾಬೂನೀಕರಣದ ವೇಗಸ್ಥಿರ 6.5 ಮಿನಿಟು$^{-1}$. ಕ್ಷಾರ ಮತ್ತು ಎಸ್ಟರ್‌ಗಳ ಪ್ರಾರಂಭದ ಸಾರತೆ 0.02 ಮೋಲ್ (ಪ್ರತಿಯೊಂದರದ್ದು) ಆದರೆ, 20 ಮಿನಿಟುಗಳ ಅನಂತರ ಎಸ್ಟರ್‌ನ ಸಾರತೆ ಎಷ್ಟು ? ಸಾರತೆ ಶೇ. 50 ರಷ್ಟು ಕಡಮೆಯಾಗಲು ಎಷ್ಟುಕಾಲ ಹಿಡಿಯುವುದು ?

8 ಉನ್ನತ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಡೈಮೀಥೈಲ್ ಈಥರ್ ಈ ರೀತಿಯಾಗಿ ವಿಭಜಿತವಾಗುತ್ತದೆ.



$$(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

504° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ, ಈ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಮುಚ್ಚಿದ ಪಾತ್ರೆಯೊಂದರಲ್ಲಿ ನಡೆಸಿದಾಗ, ಕಾಲ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಒತ್ತಡದ ಹೆಚ್ಚಳ ಈ ರೀತಿಯಾಗಿತ್ತು.

ಕಾಲ, ಸೆಕಂಡ್	0	390	665	1195	2240	3155	∞
ಒತ್ತಡ, ಮಿ.ಮೀ.	312	408	468	562	714	779	931

ಈ ಕ್ರಿಯೆಯ ವೇಗಸ್ಥಿರ, ಮತ್ತು ವರ್ಗಗಳನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ. ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿ 58.5 ಕಿ.ಕ್ಯಾ. ಮೋಲ್$^{-1}$ ಆದರೆ, ಆವರ್ತನಾಂಶ (frequency factor) ಎಷ್ಟು ?

9 ಬೆನ್ಜೀನ್ ಡೈ ಅಸೋನಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆ (ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ) ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು.



$$C_6H_5 N_2 Cl \rightarrow C_6 H_5 Cl + N_2.$$

ವೇಗಸ್ಥಿರ ಮತ್ತು ತಾಪಗಳ ಬೆಲೆಗಳು ಇಂತಿವೆ—

$t°$, ಸೆಂ.	20	30	40	50	60
k, ನಿಮಿಷ$^{-1}$	0.00166	0.00678	0.0210	0.0688	0.251

ಈ ತಾಪ ಪರಿಮಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅರ್‌ಹೀನಿಯಸ್ ಸಮೀಕರಣದ A ಮತ್ತು E ಗಳನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ.

10 ಅನಿಲವೊಂದರ ವಿಭಜನೆ ಎರಡನೆಯ ವರ್ಗಕ್ಕೆ ಸೇರಿದೆ. ಪ್ರಾರಂಭದ ಸಾರತೆ 5×10^{-4} ಮೋಲ್/ಲೀಟರ್. 50 ಮಿನಿಟುಗಳಲ್ಲಿ ಅದು ಶೇ. 40 ರಷ್ಟು ವಿಭಜಿತವಾದರೆ, ವೇಗಸ್ಥಿರವೆಷ್ಟು ?

11 40° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಕಾರ್ಬನ್ ಟೆಟ್ರಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನಲ್ಲಿ ನೈಟ್ರೋಜನ್ ಪೆಂಟಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆಯಿಂದ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಆಕ್ಸಿಜನ್‌ನ ಗಾತ್ರಗಳು ಇಂತಿವೆ.

t (ಸೆಕಂಡ್)	600	1200	1800	2400	3000	∞
v (ಮಿ. ಲೀ.)	6.30	11.40	15.53	18.90	21.70	34.75

ಮೊದಲನೆ ವರ್ಗ ವೇಗಸ್ಥಿರವನ್ನು ನಕ್ಷೆಯ ವಿಧಾನದಿಂದ ಕಂಡುಹಿಡಿಯಿರಿ.

ಅಧ್ಯಾಯ 7

ಅಧಿಶೋಷಣ

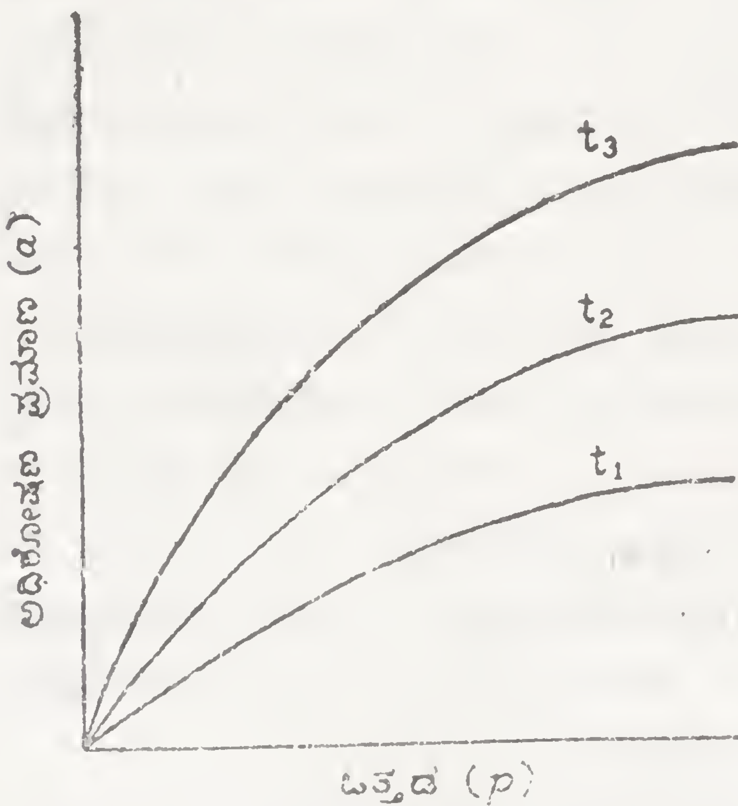
7.1

ಘನವಸ್ತು ಇತರ ವಸ್ತುಗಳ ಅಣುಗಳನ್ನು ತನ್ನ ಮೇಲ್ಮೈಗೆ ಆಕರ್ಷಿಸುವುದು. ಇದಕ್ಕೆ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಸಂತೃಪ್ತವಾಗದೆ ಉಳಿದಿರುವ ಶಕ್ತಿ ಕಾರಣ. ಹೀಗೆ ಆಕರ್ಷಿಸಲ್ಪಟ್ಟ ಅಣುಗಳು ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲೆ ಉಳಿದು, ಘನವಸ್ತುವಿನ ಒಳಗಿನವರೆಗೂ ಪ್ರಸರಿಸದಿದ್ದಾಗ, ಅಧಿಶೋಷಣವೆಂದೂ (adsorption) ಒಳಗಿನವರೆಗೂ ಪ್ರಸರಿಸಿದಾಗ ಅವಶೋಷಣವೆಂದೂ (absorption) ಕರೆಯುವರು. ಅಧಿಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಹೀರಿಕೆಯಿರುತ್ತದೆ. ಅವಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ಹೀರಿಕೆ ಒಳಗಿನವರೆವಿಗೂ ಹರಡಿರುತ್ತದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ನೀರಾವಿಯನ್ನು ಅವಶೋಷಿಸುವುದು, ಆದರೆ ಸಿಲಿಕಾ ಜೆಲ್ ನೀರಾವಿಯನ್ನು ಅಧಿಶೋಷಿಸುತ್ತದೆ. ಅಮೋನಿಯ ಅನಿಲ ನೀರಿನಲ್ಲಿ ಅವಶೋಷಿತವಾಗುವುದು, ಆದರೆ ಇದ್ದಿಲಿನಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುವುದು. ಕಾದ ಮೂಸೆಯೊಂದನ್ನು ಗಾಳಿಯಲ್ಲಿಟ್ಟಾಗ, ಅದರ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ನೀರಾವಿಯ ಪದರವೊಂದು(ಸ್ತರ) ಏರ್ಪಡುತ್ತದೆ. ಇದು ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಆಗುವ ಅಧಿಶೋಷಣ. ಅಧಿಶೋಷಣ ಮತ್ತು ಅವಶೋಷಣಗಳೆರಡನ್ನೂ ಶೋಷಣ (sorption) ಎಂಬ ಪದದಿಂದ ಸೂಚಿಸಬಹುದು. ಯಾವ ವಸ್ತುವಿನ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಣ ನಡೆಯುವುದೊ ಅದು ಅಧಿಶೋಷಕ (adsorbent). ಯಾವುದು ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುವುದೊ ಅದು ಅಧಿಶೋಷ್ಯ (adsorbate). ಕಲಿಲಗಳು ಉತ್ತಮ ಅಧಿಶೋಷ್ಯಗಳು, ಇದ್ದಿಲು, ಜೇಡಿಮಣ್ಣು ಅಲ್ಯೂಮಿನ (Al_2O_3) ಇತರ ಉದಾಹರಣೆಗಳು.

ಘನವಸ್ತುಗಳಿಂದ ಅನಿಲಗಳ ಅಧಿಶೋಷಣ : ಘನವಸ್ತುಗಳ ಮೇಲ್ಮೈ ವಿಸ್ತೀರ್ಣ, ಅದರಲ್ಲೂ ಸಣ್ಣ ಕಣಗಳ ರೂಪದಲ್ಲಿದ್ದಾಗ, ಬಹಳ ಹೆಚ್ಚಾಗಿರುವುದರಿಂದ,

ದ್ರವಗಳಿಗಿಂತಲೂ ಘನವಸ್ತುಗಳಲ್ಲಿ ಈ ಅಧಿಶೋಷಣ ಗುಣವನ್ನು ಹೆಚ್ಚಾಗಿ ಕಾಣುತ್ತೇವೆ. ಘನವಸ್ತುಗಳಿಂದ ಅನಿಲಗಳ ಅಧಿಶೋಷಣವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಲು (ಅಳೆಯಲು) ಅನೇಕ ವಿಧಾನಗಳುಂಟು. ಒಂದು ವಿಧಾನವನ್ನು ಮಾತ್ರ ಇಲ್ಲಿ ಸ್ವಲ್ಪಮಟ್ಟಿಗೆ ವಿವರಿಸಿದೆ. ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಗಾತ್ರ ಪಾತ್ರೆಯೊಂದರಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರತಾಪದಲ್ಲಿ ಅನಿಲವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡು ಅದರ ಒತ್ತಡವನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸುವುದು. ಅನಂತರ ಆ ಪಾತ್ರೆಯೊಳಕ್ಕೆ ಅಧಿಶೋಷಕವನ್ನು ಹಾಕಿ, ಅಧಿಶೋಷಣ ನಡೆದ ಆನಂತರ ಪುನಃ ಒತ್ತಡವನ್ನು ಅಳೆಯುವುದು. ಈಗ ಒತ್ತಡ ಕಡಮೆಯಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಒತ್ತಡ ಎಷ್ಟು ಕಡಮೆಯಾಗಿದೆ ಎಂಬುದು ತಿಳಿದರೆ, ಬಾಯ್ಲ್‌ನ ನಿಯಮದಿಂದ ಎಷ್ಟು ಅನಿಲ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗಿದೆ ಎಂಬುದನ್ನು ಗಣಿಸಬಹುದು. (ಇಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಕದ ಗಾತ್ರವನ್ನು ಲೆಕ್ಕಕ್ಕೆ ತೆಗೆದುಕೊಳ್ಳುವುದು ಆವಶ್ಯಕ).

ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ (heat of adsorption): ಅಧಿಶೋಷಣದ ಫಲವಾಗಿ ಮೇಲ್ಮೈಯಲ್ಲಿರುವ ಅಸಂತೃಪ್ತವಾಗಿ ಉಳಿದಿರುವ ಶಕ್ತಿ (residual energy) ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಈ ಮೇಲ್ಮೈ ಶಕ್ತಿಯ ಇಳಿಕೆ ಉಷ್ಣ ರೂಪದಲ್ಲಿ ಹೊರಹೊಮ್ಮುವುದು. ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಅಧಿಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ಉಷ್ಣ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವುದು. ಇದಕ್ಕೆ 'ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ' ವೆಂದು ಹೆಸರು. ಒಂದು ಮೋಲ್ (mole) ಅನಿಲ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾದಾಗ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಉಷ್ಣಕ್ಕೆ 'ಮೋಲಾರ್ ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ' ಎಂದು ಹೆಸರು. ಇದರ ಬೆಲೆ ಹಲವು ಸಾವಿರ ಕ್ಯಾಲೊರಿಗಳಷ್ಟು ಮತ್ತು ಅನಿಲದ ಸ್ವಭಾವವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ.



ಚಿತ್ರ 7.1

ಅಧಿಶೋಷಣವನ್ನು ನಿರ್ಣಯಿಸುವ ಅಂಶಗಳು: ಅನಿಲಗಳ ಅಧಿಶೋಷಣದ ಪ್ರಮಾಣ ತಾಪ, ಒತ್ತಡ, ಅನಿಲದ ಸ್ವಭಾವ ಮತ್ತು ಅಧಿಶೋಷಕದ ಸ್ವಭಾವ ಇವುಗಳಿಂದ ನಿರ್ಣಯಿಸಲ್ಪಡುವುದು.

ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳ ಪ್ರಭಾವ: ಅಧಿಶೋಷಣ ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಬಹಿರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆ. ಲ ಷಟೆಲಿಯೆ ತತ್ತ್ವದ ಪ್ರಕಾರ ತಾಪ ಕಡಮೆಯಾದಂತೆ, ಅಧಿಶೋಷಣ ಹೆಚ್ಚಬೇಕು. ಅನಿಲಗಳ ಅಧಿಶೋಷಣದಿಂದ ಒತ್ತಡ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, ಅಧಿಶೋಷಣವೂ ಹೆಚ್ಚಬೇಕು.

ಅಧಿಶೋಷಣ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳ ಸಂಬಂಧವನ್ನು ನಕ್ಷಾತ್ಮಕವಾಗಿ ತೋರಿಸುವ ವಾಡಿಕೆಯಿದೆ. ಸ್ಥಿರತಾಪದಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಣದ ಪ್ರಮಾಣ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳನ್ನು ನಕ್ಷೆಯ X ಮತ್ತು Y ಅಕ್ಷಗಳಲ್ಲಿ ಗುರುತಿಸಿ, ಬಿಂದುಗಳನ್ನು ಸೇರಿಸಿದರೆ ಬರುವ ರೇಖೆಗೆ 'ಅಧಿಶೋಷಣ ಸಮತಾಪಿ' (adsorption isotherm) ಎಂದು ಹೆಸರು. ಅಧಿಶೋಷಣದ ಪ್ರಮಾಣ a ಮತ್ತು ಒತ್ತಡ p ಎಂದಿಟ್ಟುಕೊಂಡರೆ, ಇವುಗಳ ಸಂಬಂಧ

$$a = kp^n \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}1)$$

ಈ ಸಮೀಕರಣದಲ್ಲಿ k ಮತ್ತು n ಗಳು ಸ್ಥಿರಗಳು. ಈ ಸಂಬಂಧವನ್ನು 'ಫ್ರಾಯಿಂಡ್ಲಿಖ್ ಅಧಿಶೋಷಣ ಸಮತಾಪಿ' (Freundlich adsorption isotherm) ಎಂದು ಕರೆಯುವರು. ಈ ಸಮೀಕರಣದ ಸ್ಥಿರಗಳ ಬೆಲೆ ಅನಿಲ ಮತ್ತು ಅಧಿಶೋಷಕಗಳನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ. NH_3, SO_2, Cl_2, HCl ಇತ್ಯಾದಿ ಸುಲಭವಾಗಿ ದ್ರವೀಕರಿಸಲ್ಪಡುವ ಅನಿಲಗಳು ಹೆಚ್ಚಾಗಿ ಅಧಿಶೋಷಿಸಲ್ಪಡುತ್ತದೆ. ಅಧಿಶೋಷಣ ಮೇಲ್ಮೈಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದ ಪ್ರಕರಣವಾದ್ದರಿಂದ, ಅಧಿಶೋಷಕದ ಮೇಲ್ಮೈ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, ಅಧಿಶೋಷಣವೂ ಹೆಚ್ಚುವುದು.

7.2 ಲ್ಯಾಂಗ್‌ಮ್ಯೂರ್ ಅಧಿಶೋಷಣ ಸಮತಾಪಿ

ಘನವಸ್ತುವಿನ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುವ ಅನಿಲವೊಂದರ ಪದರ ಒಂದು ಅಣುವಿನ ಗಾತ್ರಕ್ಕಿಂತ ದಪ್ಪನಾಗಿರಲಾರದೆಂದು ಲ್ಯಾಂಗ್‌ಮ್ಯೂರ್‌ನ ಅಭಿಪ್ರಾಯ. ತಾಪ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದು, ಒತ್ತಡ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, ಇಡೀ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಒಂದು ಅಣುವಿನ ದಪ್ಪ ದಷ್ಟು ಪದರ ಏರ್ಪಡುವವರೆಗೂ ಅಧಿಶೋಷಣ ಹೆಚ್ಚುತ್ತಾ ಹೋಗುವುದು. ಅನಂತರ ಹೆಚ್ಚುವುದಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಸಮತಾಪಿ ಚಿತ್ರ 7.1 ಲ್ಲಿರುವ ರೂಪವನ್ನು ತಾಳುವುದು.

ಅಧಿಶೋಷಣ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಎರಡು ವಿರುದ್ಧವಾದ ವಿದ್ಯಮಾನಗಳಿವೆ. ಘನವಸ್ತುವಿನ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅನಿಲ ಸಾಂದ್ರಿತ (condense) ಆಗುವುದು ಒಂದು. ಆವಿಯಾಗುವುದು(evaporate) ಎರಡನೆಯದು. ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡ ಪದರ ಅಣುಗಾತ್ರಕ್ಕಿಂತಲೂ ದಪ್ಪನಾಗಿರಲಾರದೆಂಬ ಕಲ್ಪನೆಯ ಆಧಾರದ ಮೇಲೆ, ಲ್ಯಾಂಗ್‌ಮ್ಯೂರ್ ಅಧಿಶೋಷಣ ಸಮತಾಪಿಗೆ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿದನು.

ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ $= p$. ಘನವಸ್ತುವಿನ ಮೇಲ್ಮೈ ವಿಸ್ತೀರ್ಣ $= 1$ ಚ.ಸೆಂ.ಮೀ.

ಒಂದು ಸೆಕೆಂಡಿನಲ್ಲಿ ಮೇಲ್ಮೈಯನ್ನು ಬಡಿಯುವ ಅನಿಲಾಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ $= n$.

ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಸಾಂದ್ರಿತವಾಗುವ (ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುವ) ಅನಿಲಾಣುಗಳ ಪ್ರಮಾಣ $= \alpha$

ಅಂದರೆ 1 ಸೆಕಂಡ್‌ನಲ್ಲಿ 1 ಚ.ಸೆಂ.ಮೀ. ಮೇಲ್ಮೈಯನ್ನಲ್ಲಿ ಸಾಂದ್ರಿತವಾಗುವ ಅಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ $= \alpha n$.

ಅನಿಲಾಣುಗಳಿಂದ ಆವೃತವಾಗುವ ಮೇಲ್ಮೈಯ ಭಾಗ $= \theta$.

$\therefore$ ಖಾಲಿಯಿರುವ ಜಾಗ $= (1 - \theta)$ ಚ.ಸೆಂ.ಮೀ.

$\therefore$ 1 ಸೆಕಂಡ್‌ನಲ್ಲಿ ಮೇಲ್ಮೈಯನ್ನಲ್ಲಿ ಸಾಂದ್ರವಾಗುವ ಅನಿಲದ ಅಣುಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ $= \alpha n (1 - \theta)$.

ಅನಿಲಾಣುಗಳ ಆವೀಕರಣ ದರ $= a$; ಆವೃತ ಮೇಲ್ಮೈ $= \theta$.

$\therefore$ ಅನಿಲಾಣುಗಳ ಆವೀಕರಣ ದರ $= \mathrm{k}\,\theta$.

ಸಮತೋಲನದಲ್ಲಿ ಸಾಂದ್ರೀಕರಣ ದರ $=$ ಆವೀಕರಣ ದರ

$$\alpha n (1 - \theta) = \mathrm{k}\theta. \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}2)$$

$$\text{ಅಥವಾ } \theta = \frac{\alpha n}{\alpha n + \mathrm{k}} \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}3)$$

n ಎಂಬುದು p ಅನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿದೆ. ಅಂದರೆ $n \propto p$.

$$\text{ಆದ್ದರಿಂದ } \frac{\mathrm{k}}{\alpha n} = \frac{1}{\mathrm{k}_1 p},\ \mathrm{k}_1 = \text{ಇನ್ನೊಂದು ಸ್ಥಿರ} \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}4)$$

$$\therefore 1 + \frac{\mathrm{k}}{\alpha n} = 1 + \frac{1}{\mathrm{k}_1 p} \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}5)$$

$$= \frac{\mathrm{k}_1 p + 1}{\mathrm{k}_1 p} \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}6)$$

ಆದ್ದರಿಂದ (7·3) ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಈ ರೀತಿಯಾಗಿ ಬರೆಯಬಹುದು.

$$\theta = \frac{\mathrm{k}_1 p}{1 + \mathrm{k}_1 p} \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}7)$$

ಒಂದು ಮೂಲಮಾನ ತೂಕ ಅಧಿಶೋಷಕದಿಂದ ಅಧಿಶೋಷ್ಯವಾಗುವ ಅನಿಲದ ತೂಕ $= a \propto \theta$.

$$\therefore a = \frac{\mathrm{k}_1 \mathrm{k}_2 p}{1 + \mathrm{k}_1 p}$$

$$(\mathrm{k}_2 = \text{ಇನ್ನೊಂದು ಸ್ಥಿರ}) \qquad \cdots\cdots (7{\cdot}8)$$

ಅಧಿಶೋಷಣ ಅಲ್ಪವಾಗಿದ್ದಾಗ, ಅಂದರೆ ಅನಿಲದ ಒತ್ತಡ ಬಹಳ ಕಡಮೆಯಾಗಿದ್ದಾಗ, θ ಬಹಳ ಕಡಮೆ. ಸಮೀಕರಣ (7·2) ಅನ್ನು $\alpha n = \mathrm{k}\,\theta$ ಎಂದು ಬರೆಯಬಹುದು.

$$\therefore \ \theta = \frac{\alpha n}{k} = k_1 p$$

$$\therefore \ a = k_1 k_2 p \qquad \cdots\cdots (7\cdot9)$$

ಅಥವಾ $a \propto p$.

ಅಂದರೆ ಕಡಿಮೆ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ, ಅಧಿಶೋಷಿತ ಪ್ರಮಾಣ ಒತ್ತಡಕ್ಕೆ ನೇರವಾಗಿ ಸಂಬಂಧಿಸಿರುವುದು.

ಅಧಿಶೋಷಣ ಗಮನಾರ್ಹವಾಗಿದ್ದರೆ, $\theta \approx 1$

ಅಂದರೆ $\alpha\, n\,(1 - \theta) = k$

$$\theta = 1 - \frac{k}{\alpha n} = 1 - \frac{1}{k_1 p}$$

$$\therefore \ a = k_2\left(1 - \frac{1}{k_1 p}\right) \quad (a \propto \theta = k_2\, \theta)$$

$$= k_2 - \frac{k_2}{k_1 p} \qquad \cdots\cdots (7\cdot10)$$

ಅಂದರೆ P ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, $\frac{k_2}{k_1 p}$ ಕಡಮೆಯಾಗುತ್ತಾ ಬರುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಅಧಿಶೋಷಣ ಪ್ರಮಾಣ ಒಂದು ಗರಿಷ್ಠ ಬೆಲೆಯನ್ನು (k_2ಗೆ ಸಮೀಪ) ಮುಟ್ಟುವುದು.

ಸಮೀಕರಣ (7·9) ಮತ್ತು (7·10) ಇವುಗಳನ್ನು ಪರಿಶೀಲಿಸಿದರೆ, ಅಧಿಶೋಷಣ ಪ್ರಮಾಣ ಮೊದಲು ಒತ್ತಡಕ್ಕನುಗುಣವಾಗಿ ಹೆಚ್ಚುವುದು. ಅನಂತರ ಒಂದು ಮಿತಿಯನ್ನು ಮುಟ್ಟುವುದು. ಪುಟ ೧೧೬ ರಲ್ಲಿರುವ ಚಿತ್ರ ಇದನ್ನೆ ಸೂಚಿಸುತ್ತದೆ.

ಒತ್ತಡ ಕಡಮೆಯಾದಾಗ, ಅಧಿಶೋಷಣ $\propto$ ಒತ್ತಡ

ಅಂದರೆ $a = k\ P'$ (ಸಮೀಕರಣದ 7·9 ರಿಂದ)

ಅಧಿಕ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ, $a = kp^0$ (ಸಮೀಕರಣ 7·10 ರಿಂದ)

ಸಾಧಾರಣ ಒತ್ತಡದಲ್ಲಿ $a = k\ p^n$ (nನ ಬೆಲೆ 0 ಮತ್ತು 1ರ ನಡುವೆ) $\cdots\cdots (7\cdot11)$

ಸಮೀಕರಣ (7·11) ಮತ್ತು (7·1) ಎರಡೂ ಒಂದೇನೇ.

ಕಡಮೆ ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ಅಧಿಕ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಲ್ಯಾಂಗ್‌ಮ್ಯೂರನ ಮತ ಸರಿ. ಅಧಿಕ ಒತ್ತಡ ಮತ್ತು ಕಡಿಮೆ ತಾಪಗಳಲ್ಲಿ ಹೆಚ್ಚು ಪದರಗಳು ಏರ್ಪಡುತ್ತವೆ.

7·3 ದ್ರಾವಣದಿಂದ ಅಧಿಶೋಷಣ

ಘನವಸ್ತುಗಳು ದ್ರಾವಣದಿಂದಲೂ ಸಹ ಅಧಿಶೋಷಿಸಬಲ್ಲವು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಸಕ್ಕರೆ ದ್ರಾವಣದ ಬಣ್ಣವನ್ನು ಇದ್ದಿಲಿನಿಂದ ತೆಗೆಯಬಹುದು. ಅಸಿಟಿಕ್ ಆಮ್ಲದ ದ್ರಾವಣಕ್ಕೆ ಇದ್ದಿಲನ್ನು ಹಾಕಿ ಕುಲುಕಿದಾಗ, ಇದ್ದಿಲಿನ ಮೇಲೆ ಅಸಿಟಿಕಾಮ್ಲ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗಿ, ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಅಸಿಟಿಕಾಮ್ಲದ ಸಾರತೆ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಈ ಬಗೆಯ ಅಧಿಶೋಷಣ ತಾಪವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ. ತಾಪ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, ಅಧಿಶೋಷಣ ಕಡಮೆಯಾಗುತ್ತದೆ. ಸ್ಥಿರತಾಪದಲ್ಲಿ, ದ್ರಾವಣದ ಸಾರತೆ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, ಅಧಿಶೋಷಣವೂ ಹೆಚ್ಚುವುದು. ಸಾರತೆಯ ಪ್ರಭಾವವನ್ನು ಫ್ರಾಯಿಂಡ್ಲಿಖ್ ಸಮೀಕರಣದಿಂದ ಸೂಚಿಸಬಹುದು.

$$a = \mathrm{k}C^n \qquad \cdots\cdots (7\cdot12)$$

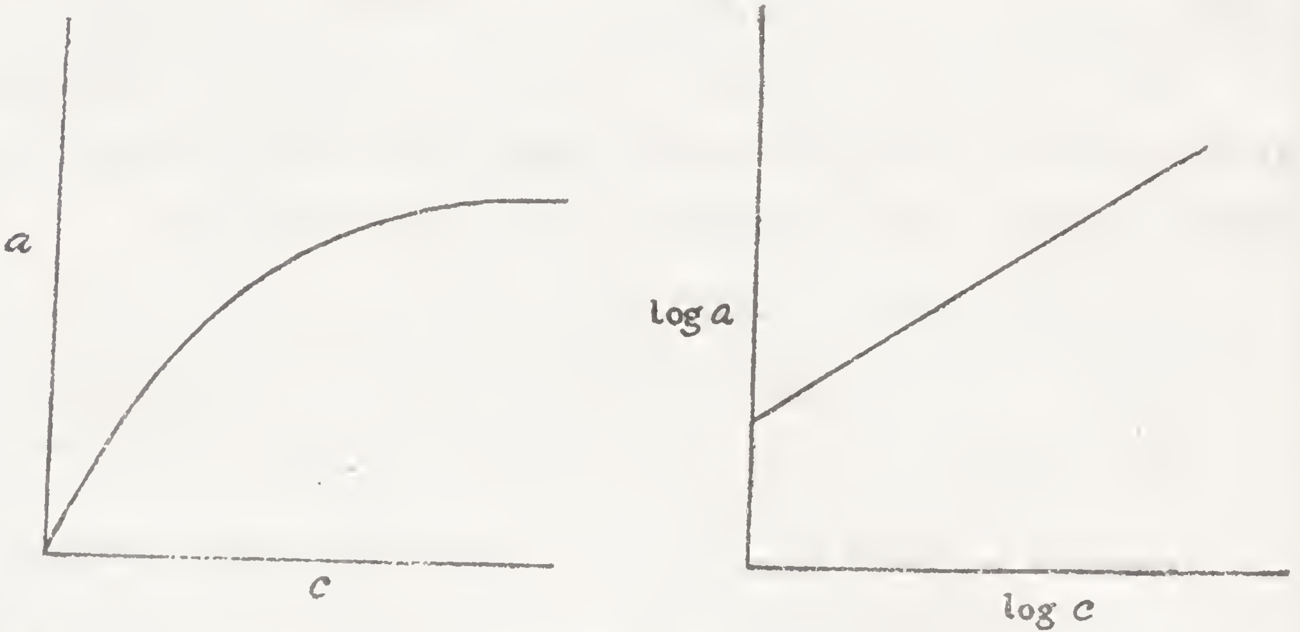
ಇಲ್ಲಿ a = ಒಂದು ತೂಕಮಾನ ಅಧಿಶೋಷಕದಿಂದ ಅಧಿಶೋಷ್ಯವಾದ ದ್ರಾವ್ಯವಸ್ತುವಿನ ಪ್ರಮಾಣ.

C = ದ್ರಾವಣದ ಸಾರತೆ.

k ಮತ್ತು n ಸ್ಥಿರಗಳು.

$$n < 1\cdot$$

a ಮತ್ತು Cಗಳ ಬೆಲೆಗಳನ್ನು ನಕ್ಷೆಯಲ್ಲಿ ಗುರುತಿಸಿ, ರೇಖೆಯನ್ನು ಎಳೆದರೆ, ಬರುವ ರೇಖೆ ಪರವಲಯ (parabola)



ಚಿತ್ರ, 7.2

$$a = \mathrm{k}C^n$$

$$\therefore \log a = \log \mathrm{k} + n \log C$$

ಅಂದರೆ log a ಮತ್ತು log C ಗಳ ನಕ್ಷೆ ಸರಳರೇಖೆಯಾಗಿರಬೇಕು. C ನ ಬೆಲೆಗಳು ಕಡಮೆಯಾಗಿದ್ದಾಗ, ಇದು ಹೊಂದಿಕೊಳ್ಳುತ್ತದೆ. ಈ ರೇಖೆಯು ಪ್ರವಣ n ಮತ್ತು ಛೇದ log k· ಅಂದರೆ kನ ಬೆಲೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಬಹುದು.

7·4 ಅಧಿಶೋಷಣದ ಬಗೆಗಳು

ಅಧಿಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣ (chemisorption) ಮತ್ತು ಭೌತ ಅಥವಾ ವಾನ್ ಡೆರ್ ವಾಲ್ಸ್ ಅಧಿಶೋಷಣ (physical or van der Waals adsorption) ಎಂದು ಎರಡು ವಿಧ.

ಮೇಲ್ಮೈಯಲ್ಲಿ ಅನಿಲಗಳು ಭೌತಶಕ್ತಿಗಳಿಂದ ಬಂಧಿತವಾಗಿರಬಹುದು. ಅಂದರೆ ಅಧಿಶೋಷಣ ವಾನ್ ಡೆರ್ ವಾಲ್ಸ್ ಅಧಿಶೋಷಣ. ಈ ಹಿಡಿತದಲ್ಲಿ, ವೇಲೆನ್ಸಿ ಬಲಗಳೂ (valency forces) ಸಹ ಪಾಲ್ಗೊಂಡಿದ್ದರೆ, ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣವಾಗುವುದು. ಅಂದರೆ ಮೇಲ್ಮೈಯಲ್ಲಿರುವ ಪರಮಾಣುಗಳ ಮತ್ತು ಅಧಿಶೋಷ್ಯ ಪರಮಾಣುಗಳ ನಡುವೆ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ, ಟಂಗ್‌ಸ್ಟನ್ ಲೋಹದಿಂದ ಆಕ್ಸಿಜನ್, ನಿಕಲ್ ಲೋಹದಿಂದ ಹೈಡ್ರೊಜನ್‌ಗಳ ಅಧಿಶೋಷಣ. ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ದೃಢವಾದ ಒಂದು ಮೇಲ್ಮೈ ಸಂಯುಕ್ತವೊ ಅಥವಾ ಸಂಕೀರ್ಣವೊ ಏರ್ಪಡುವುದು. ಈ ಎರಡು ಬಗೆಯ ಅಧಿಶೋಷಣಗಳಲ್ಲೂ ಸಹ, ತಾಪ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಅಧಿಶೋಷಣ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಅಂದರೆ ಅಧಿಶೋಷಣ ಬಹಿರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆ.

ವಾನ್ ಡೆರ್ ವಾಲ್ಸ್ ಅಧಿಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ ಕಡಮೆ. ಇದರ

	ಭೌತ ಅಧಿಶೋಷಣ	ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣ
1	ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ – ಸುಮಾರು 5 ಕಿಲೊಕ್ಯಾಲೊರಿ/ಮೋಲ್.	20–100 ಕಿಲೊಕ್ಯಾಲೊರಿ/ಮೋಲ್.
2	ಕಡಮೆ ತಾಪದಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವುದು.	ಉನ್ನತ ತಾಪದಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವುದು.
3	ಸಮತೋಲನ ಬೇಗ ಸ್ಥಾಪಿಸಲ್ಪಡುವುದು. ಕ್ರಿಯೆ ಪರಾವರ್ತ.	ಸಮತೋಲನ ಏರ್ಪಡಲು ಹೆಚ್ಚು ಕಾಲ ಬೇಕು. ಬಂಧ ಹೆಚ್ಚು ಭದ್ರವಾದುದು. ಒತ್ತಡ ಕಡಮೆ ಮಾಡಿದಾಗ, ಅಧಿಶೋಷ್ಯ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗದಿರಬಹುದು.
4	ಬಹುಮಟ್ಟಿಗೆ ಅಧಿಶೋಷ್ಯವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದು.	ಅಧಿಶೋಷ್ಯ ಮತ್ತು ಅಧಿಶೋಷಕಗಳೆರಡನ್ನೂ ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದು.

ಬೆಲೆ ಸುಮಾರು 5 ಕಿಲೊಕ್ಯಾಲೊರಿ/ಮೋಲ್. ಅಂದರೆ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಇದು ಆವೀಕರಣೋಷ್ಣದಷ್ಟೆ (heat of vaporisation) ಹೆಚ್ಚುಕಡಮೆ ಇರುವುದು. ಆದರೆ ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ ಅಧಿಕ. ಅಂದರೆ 20ರಿಂದ 100 ಕಿಲೊಕ್ಯಾಲೊರಿ/ಮೋಲ್. ಅಂದರೆ ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಕಂಡುಬರುವ ಪ್ರಮಾಣ.

ಮೇಲ್ಮೈ ಪದರಗಳು

ನೀರಿಗೆ ಸ್ವಲ್ಪ ಎಣ್ಣೆಯನ್ನು ಹಾಕಿದರೆ, ಎಣ್ಣೆಯಷ್ಟೆ ನೀರಿನ ಮೇಲೆ ಹರಡುತ್ತದೆ ಮತ್ತು ಒಂದು ಸಣ್ಣ ಪದರ ಏರ್ಪಡುತ್ತದೆ. ಹೀಗೆಯೇ ಸ್ಟಿಯರಿಕ್ ಆಮ್ಲ, ಓಲಿಯಿಕ್ ಆಮ್ಲ, ಪಾಮಿಟಿಕ್ ಆಮ್ಲ ಮೊದಲಾದ ಕಾರ್ಬನಿಕ ಆಮ್ಲಗಳು ನೀರಿನ ಮೇಲೆ ಹರಡುತ್ತವೆ. ಈ ಹರಡುವಿಕೆ ಒಂದು ದ್ರವದ ಮೇಲೆ ಇನ್ನೊಂದರ ಅಧಿಶೋಷಣದಿಂದಾಗುತ್ತದೆ.

ಸ್ಟಿಯರಿಕ್ ಆಮ್ಲದ ಸೂತ್ರ $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. ಉದ್ದವಾದ ಸರಪಣಿಯುಂತಿರುವ ರಚನೆಯ ಕೊನೆಯಲ್ಲಿ (COOH) ಪುಂಜವಿದೆ. ಇಂಥ ಅಣು ನೀರಿನ ಸಂಪರ್ಕಕ್ಕೆ ಬಂದಾಗ, –COOH ಪುಂಜ ನೀರಿನಿಂದ ಆಕರ್ಷಿಸಲ್ಪಡುತ್ತದೆ. ಹೈಡ್ರೊಕಾರ್ಬನ್ ಸರಪಣಿ ನೀರಿನಲ್ಲಿ ವಿಲೀನವಾಗುವುದನ್ನು ತಡೆಯುತ್ತದೆ. ಇದರ ಫಲವಾಗಿ, ಆಮ್ಲ ನೀರಿನ ಮೇಲೆ ಹರಡಿ, ಏಕಾಣವಿಕ ಪದರ ಏರ್ಪಡುತ್ತದೆ.

7.5 ಅಧಿಶೋಷಣದ ಉಪಯೋಗಗಳು

ಅಧಿಶೋಷಣದ ಬಳಕೆ ನಾನಾಮುಖವಾಗಿವೆ. ಕೆಲವು ಉಪಯೋಗಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ಇಲ್ಲಿ ಉದಾಹರಿಸಬಹುದು. ಪಟುಗೊಳಿಸಿದ ಇದ್ದಿಲಿನ ಮೂಲಕ ಗಾಳಿಯನ್ನು ಹಾಯಿಸಿ, ಗಾಳಿಯಲ್ಲಿನ ವಾಸನೆಯನ್ನು ತೆಗೆದು ಶುದ್ಧಿಗೊಳಿಸಬಹುದು. ವಿಷಾನಿಲಗಳ ವಿರುದ್ಧ ಮುಖವಾಡಗಳ ಬಳಕೆ ಅಧಿಶೋಷಣವನ್ನವಲಂಬಿಸಿದೆ. ದ್ರವ ಗಾಳಿಯಿಂದ ತಣಿಸಿದ ಇದ್ದಿಲಿನ ಸಹಾಯದಿಂದ ಶೂನ್ಯಪ್ರದೇಶವನ್ನುಂಟುಮಾಡಬಹುದು. ಅನೇಕ ಔಷಧಗಳು ಶರೀರದಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗಿ ಕೆಲಸ ಮಾಡುತ್ತವೆ. ಸಲ್ಫೈಡ್ ಅದುರುಗಳ ಸಾರೀಕರಣ, ಬಟ್ಟೆಯೊಗೆಯುವ ಸಾಬೂನು ಮತ್ತು ಇತರ ನೊರೆ ಕೊಡುವ ವಸ್ತುಗಳ ಬಳಕೆ ಇವುಗಳಲ್ಲೂ ಸಹ ಅಧಿಶೋಷಣ ಕ್ರಿಯೆಯ ಪಾತ್ರವಿದೆ.

ಗ್ರಾಫೈಟ್‌ನ ಸ್ನೇಹಗುಣ (lubricating property) ಅಧಿಶೋಷಣಕ್ಕೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದೆಯೆಂದು ಕಂಡುಬಂದಿದೆ. ಗ್ರಾಫೈಟ್‌ನಲ್ಲಿ ಕಾರ್ಬನ್‌ನ ಪರಮಾಣುಗಳು ಒಂದರ ಮೇಲೊಂದಿರುವ ಪದರ ಅಥವಾ ಸ್ತರಗಳಲ್ಲಿವೆ. ಈ ಸ್ತರಗಳ ಜಾರುವಿಕೆಗೆ ಗ್ರಾಫೈಟ್‌ನ ಸ್ನೇಹಗುಣವೆ ಕಾರಣ. ಆದರೆ ಎತ್ತರವಾದ ಪ್ರದೇಶಗಳಲ್ಲಿ ಗ್ರಾಫೈಟ್ ತನ್ನ ಸ್ನೇಹಗುಣವನ್ನು ಕಳೆದುಕೊಳ್ಳುವುದು. ಗಾಳಿಯಲ್ಲಿರುವ ಅನಿಲಗಳು ಗ್ರಾಫೈಟ್‌ನಲ್ಲಿರುವ ಪದರಗಳಲ್ಲಿ

ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗಿ, ಪದರಗಳ ನಡುವಣ ಆಕರ್ಷಣ ಶಕ್ತಿಯನ್ನು ಕಡಮೆಮಾಡುತ್ತವೆ. ಎತ್ತರವಾದ ಪ್ರದೇಶಗಳಲ್ಲಿ ಅಥವಾ ಕಡಮೆ ಒತ್ತಡವಿರುವ ಪ್ರದೇಶಗಳಲ್ಲಿ, ಅಧಿಶೋಷಿತವಾದ ಅನಿಲಗಳು ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗಿ, ಗ್ರಾಫೈಟ್ ಪದರಗಳ ನಡುವೆ ಮತ್ತೆ ಆಕರ್ಷಣ ಶಕ್ತಿಗಳು ಏರ್ಪಡುತ್ತವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಪದರಗಳು ಒಂದರ ಮೇಲೊಂದು ಜಾರಲಾರವು. ಕಾರ್ಬನ್‌ನ ಪರಮಾಣುಗಳಿರುವ ಪದರಗಳು ಅಧಿಶೋಷಿತ ಅನಿಲದಿಂದ ಆವೃತವಾದಾಗ ಮಾತ್ರ ಗ್ರಾಫೈಟ್‌ಗೆ ಸ್ನೇಹಗುಣ ಇರುತ್ತದೆ.

ರಾಸಾಯನಿಕ ವಿಶ್ಲೇಷಣದಲ್ಲಿ ಅನೇಕ ವೇಳೆ ಒಂದು ವಿಧದ ತೊಂದರೆಯನ್ನು ಎದುರಿಸಬೇಕಾಗುವುದು. ಒತ್ತರಗಳು ಕೆಲವು ಅಯಾನ್‌ಗಳನ್ನು ಅಧಿಶೋಷಿಸುತ್ತವೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಬೇರಿಯಂ ಸಲ್ಫೇಟ್ ಒತ್ತರಿಸುವಾಗ, ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿರುವ Cu, Cd ಮತ್ತು ಇತರ ಅಯಾನ್‌ಗಳನ್ನು ತನ್ನೊಡನೆ ಒಯ್ಯುವುದು. ಕೆಲವು ಋಣ ಅಯಾನ್‌ಗಳೂ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗಬಹುದು. ನೈಟ್ರೇಟ್ ಅಯಾನ್ ಇದಕ್ಕೆ ಉದಾಹರಣೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಸಲ್ಫೇಟ್ ಅಯಾನನ್ನು ಒತ್ತರಿಸಲು ಬೇರಿಯಂ ನೈಟ್ರೇಟ್ ಬಳಕೆ ನಿಷಿದ್ಧ.

ಸಕ್ಕರೆ ದ್ರಾವಣ, ವಿನೆಗರ್, ಹತ್ತಿಕಾಳೆಣ್ಣೆ ಇತ್ಯಾದಿಗಳಿರುವ ಬಣ್ಣಗಳನ್ನು ಇದ್ದಲಿನಿಂದ ತೆಗೆಯುವರು. ಬಣ್ಣ ಹಾಕಿದ ಅನಂತರ ಕೊಳೆಯಾದ ನೀರಿನಲ್ಲಿ ಬಣ್ಣ ವ್ಯರ್ಥವಾಗದೆ ಹೋಗದಂತೆ ಅದನ್ನು ಇದ್ದಿಲಿನಿಂದ ಅಧಿಶೋಷಿಸಿ ತೆಗೆಯಬಹುದು. ಬಣ್ಣ ಹಾಕುವ ವಿಧಾನವೆ ಅಧಿಶೋಷಣ. ಅನೇಕ ವೇಳೆ ಬಣ್ಣ ದಾರಗಳ ಮೇಲೆ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗಬಹುದು.

ವರ್ಣಾತ್ಮಕ ವಿಶ್ಲೇಷಣ

ಒಂದು ಅಧಿಶೋಷಕವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡರೆ, ಅದರಲ್ಲಿ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ವಸ್ತುಗಳು ಬೇರೆ ಬೇರೆ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ (ಅಥವಾ ವೇಗ) ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುತ್ತವೆ. ಈ ಗುಣವನ್ನು ಮಿಶ್ರಣಗಳ ಪೃಥಕ್ಕರಣಕ್ಕೆ ಬಳಸಬಹುದು. ಮಿಶ್ರಣವನ್ನು ಯಾವುದಾದರೊಂದು ದ್ರಾವಕದಲ್ಲಿ ಕರಗಿಸಿ, ಅಧಿಶೋಷಕವಿರುವ ಒಂದು ಕೊಳವೆಯ ಮೂಲಕ ಹಾಯಿಸಿದರೆ ವಿವಿಧ ಮಟ್ಟಗಳಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಣ ಜರಗುವುದು. ಹೆಚ್ಚು ಅಧಿಶೋಷ್ಯವಾದ ವಸ್ತುಗಳು ಮೇಲ್ಭಾಗದಲ್ಲೂ ಕಡಮೆ ಅಧಿಶೋಷ್ಯವಾಗುವ ವಸ್ತುಗಳು ಕೆಳಗಿನ ಮಟ್ಟಗಳಲ್ಲೂ ಶೇಖರವಾಗುತ್ತವೆ. ಇದರ ಫಲವಾಗಿ ವಸ್ತುಗಳು ಬೇರ್ಪಡುತ್ತವೆ, ಮೊದಮೊದಲಿಗೆ ಈ ವಿಧಾನವನ್ನು ಬಣ್ಣವಿರುವ ವಸ್ತುಗಳ ಬೇರ್ಪಡುವಿಕೆಗೆ ಬಳಸಲಾಗುತ್ತಿದ್ದುದರಿಂದ, ಈ ವಿಧಾನಕ್ಕೆ **ವರ್ಣಾತ್ಮಕವಿಶ್ಲೇಷಣೆ**(chromatographic analysis)ಎಂದು ಹೆಸರು ಬಂತು. ಅಧಿಶೋಷಿತವಾದ ಮೇಲೆ ಅದೇ ದ್ರಾವಕವನ್ನಾಗಲಿ ಮತ್ತೊಂದನ್ನಾಗಲಿ ಕೊಳವೆಯ ಮೂಲಕ ಹಾಯಿಸಿದರೆ, ಕಡಮೆ ಅಧಿಶೋಷ್ಯವಾಗಿರುವ ಪದಾರ್ಥಗಳು

ವಿಲೀನವಾಗಿ, ಕೆಳಕ್ಕೆ ಸರಿದು ಕೆಳಗಿನ ಮಟ್ಟಗಳಲ್ಲಿ ಶೇಖರವಾಗುತ್ತವೆ. ಹೀಗೆ ಅಧಿಶೋಷಿತ ಸ್ತರಗಳ ಅಂತರವನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸಬಹುದು. ದ್ರಾವಕವನ್ನು ಹೆಚ್ಚಾಗಿ ಹಾಯಿಸುವುದರಿಂದ, ಅಧಿಶೋಷಿತ ವಸ್ತುಗಳನ್ನು ಕೊಳವೆಯಿಂದ ಹೊರಕ್ಕೆ ತೆಗೆಯಬಹುದು. ಕನಿಷ್ಠ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷ್ಯವಾದ ವಸ್ತು ಮೊದಲು ಬರುವುದು. ಅಲ್ಯೂಮಿನ (Al_2O_3), ಮ್ಯಾಗ್ನೀಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್, ಇದ್ದಿಲು, ಸಿಲಿಕ ಜೆಲ್ ಮೊದಲಾದುವುಗಳು ಈ ವಿಧಾನದಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಕಗಳಾಗಿ ಬಳಸಲ್ಪಟ್ಟಿವೆ. **ಸೋಸು ಕಾಗದ**ವನ್ನೂ ಈ ರೀತಿಯ ಪೃಥಕ್ಕರಣಕ್ಕೆ ಬಳಸಬಹುದು.

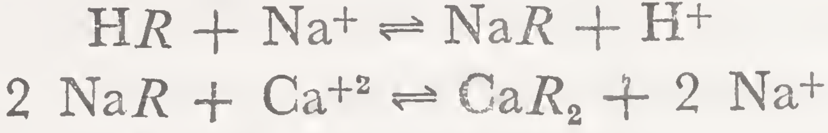
7.6 ಅಧಿಶೋಷಣ ಸೂಚಕಗಳು

ಅಧಿಶೋಷ್ಯವಾಗುವಂಥ ಸೂಚಕಗಳನ್ನು ವಿಶ್ಲೇಷಕೆಯಲ್ಲಿ ಬಳಸಲಾಗುತ್ತದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಬ್ರೋಮೈಡ್—ಬೆಳ್ಳಿ ನೈಟ್ರೇಟ್‌ಗಳ ಅನುಮಾಪನದಲ್ಲಿ ಇಯೋಸಿನ್ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೈಡ್—ಬೆಳ್ಳಿಯ ನೈಟ್ರೇಟ್‌ಗಳ ಅನುಮಾಪನದಲ್ಲಿ ಸೋಡಿಯಂ ಫ್ಲುರೋಸಿನೇಟ್‌ಗಳ ಬಳಕೆ. ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ದ್ರಾವಣಕ್ಕೆ ಬೆಳ್ಳಿಯ ನೈಟ್ರೇಟ್ ದ್ರಾವಣವನ್ನು ಹಾಕಿದಾಗ ಬೆಳ್ಳಿಯ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಒತ್ತರಿಸುವುದು. ಈ ಒತ್ತರದ ಮೇಲೆ Ag^+ ಅಥವಾ Cl^- ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುವುವು. Cl^- ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಅಧಿಕವಾಗಿದ್ದಾಗ, ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಫ್ಲುರೋಸಿನೇಟ್‌ನ ಬಣ್ಣವೆ ಇರುತ್ತದೆ. Cl^- ಅಯಾನ್‌ಗಳೆಲ್ಲ ಪೂರ್ತಿಯಾಗಿ ಬೆಳ್ಳಿಯ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ರೂಪದಲ್ಲಿ ಒತ್ತರಿಸಲ್ಪಟ್ಟ ಅನಂತರ, Ag^+ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಆಧಿಕ್ಯವುಂಟಾಗಿ ಅವು ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುತ್ತವೆ. ಆಗ ಋಣ ವಿದ್ಯುದಂಶವುಳ್ಳ ಫ್ಲುರೋಸಿನೇಟ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಆಕರ್ಷಿಸಲ್ಪಟ್ಟು ಒತ್ತರ ಕೆಂಪು ಬಣ್ಣಕ್ಕೆ ತಿರುಗುವುದು. ಇದರಿಂದ ಕ್ರಿಯೆಯ ಅಂತ್ಯ ತಿಳಿಯುವುದು.

7.7 ಅಯಾನ್ ವಿನಿಮಯ

ಮಣ್ಣು ಮತ್ತು ಜಿಯೋಲೈಟ್ ಮೊದಲಾದ ಖನಿಜಗಳಲ್ಲಿರುವ ಧನ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಅವುಗಳ ಮೂಲಕ ಹಾಯುವ ದ್ರಾವಣಗಳಲ್ಲಿರಬಹುದಾದ ಕೇಟಯಾನ್‌ಗಳಿಂದ ಪಲ್ಲಟಿತವಾಗುವ ಸಂಗತಿ ಹಿಂದಿನಿಂದಲೂ ತಿಳಿದ ವಿಷಯ. ಈ ಅಯಾನ್ ವಿನಿಮಯ ಗುಣ ಕೆಲವು ಕೃತಕ ಅಂಟುಗಳಲ್ಲೂ ಕಂಡುಬರುತ್ತದೆ. ಈ ಕೃತಕ ಅಂಟುಗಳು $—COOH$, $—SO_3H$, ಅಥವಾ $—OH$ ಮೊದಲಾದ ಪರಮಾಣು ಪುಂಜಗಳುಳ್ಳ (radical) ಬೃಹದಣುಗಳು (polymers). ಬೃಹದಣುಗಳಲ್ಲಿ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲೀಯ ಪರಮಾಣು ಪುಂಜಗಳಿದ್ದರೆ, ಉದಾ $—NR_2$ ಅಥವಾ $=NR_2$, ಋಣ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಸಹ ವಿನಿಮಯವಾಗುವುವು. ಅಂಟಿನಲ್ಲಿ ಪಲ್ಲಟಿತವಾಗುವ

ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಇದೆಯೆಂದಿಟ್ಟುಕೊಳ್ಳೋಣ. ಇಂಥ ಅಂಟನ್ನು ಲವಣದ ದ್ರಾವಣ ದಲ್ಲಿಟ್ಟರೆ, ಅಂಟಿನ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ದ್ರಾವಣವನ್ನು ಪ್ರವೇಶಿಸುತ್ತವೆ. ಮತ್ತು ದ್ರಾವಣದಿಂದ ಸಮಾನವಾದ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಧನ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗಿ ಅಂಟಿನಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗುತ್ತವೆ. ಈ ಅಯಾನ್ ವಿನಿಮಯ ಪರಾವರ್ತ ಕ್ರಿಯೆ.



$$HR + Na^{+} \rightleftharpoons NaR + H^{+}$$
$$2\ NaR + Ca^{+2} \rightleftharpoons CaR_2 + 2\ Na^{+}$$

ಸೋಡಿಯಂ ರೂಪದ ಅಂಟಿನ ಮೂಲಕ ಗಡಸು ನೀರನ್ನು ಹಾಯಿಸುವುದರಿಂದ ನೀರಿನ ಲ್ಲಿರುವ Ca^{+2} ಮತ್ತು Mg^{+2} ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಪಲ್ಲಟಿತವಾಗಿ, ನೀರು ಮೆದುವಾಗು ತ್ತದೆ. H^{+} ಮತ್ತು OH^{-} ಅಯಾನುಗಳುಳ್ಳ ಅಂಟುಗಳ ಮೂಲಕ ನೀರನ್ನು ಹಾಯಿಸಿ ದರೆ, ನೀರಿನಲ್ಲಿರುವ ಧನ ಮತ್ತು ಋಣ ಅಯಾನ್‌ಗಳೆರಡೂ ಪಲ್ಲಟಿತವಾಗಿ ಅಯಾನ್ ರಹಿತವಾದ ನೀರು ಬರುತ್ತದೆ. ಅಯಾನ್‌ರಹಿತ ನೀರು ಆಸವಿತ ನೀರಿಗಿಂತಲೂ ಅಗ್ಗವಾ ದ್ದರಿಂದ, ಇದು ಪ್ರಯೋಗಶಾಲೆಗಳಲ್ಲೂ ಕಾರ್ಖಾನೆಗಳಲ್ಲೂ ಬಳಸಲು ಪ್ರಶಸ್ತವಾಗಿದೆ.

ಅಧ್ಯಾಯ 8

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನೆ

ಅನೇಕ ವೇಳೆ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಯ ದರ ಬೇರೊಂದು ವಸ್ತುವಿನಿಂದ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗುತ್ತದೆ. ಈ ವಸ್ತು ರಾಸಾಯನಿಕವಾಗಿ ಬದಲಾವಣೆ ಹೊಂದದೆ, ಕ್ರಿಯೆಯ ವೇಗವನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸುವುದು ಇಲ್ಲವೆ ಕಡಮೆ ಮಾಡುವುದು. ಇಂಥ ವಸ್ತುಗಳಿಗೆ ಕ್ರಿಯಾ ವರ್ಧಕಗಳೆನ್ನುತ್ತಾರೆ. ಈ ವಿದ್ಯಮಾನಕ್ಕೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನೆಯೆಂದು ಹೆಸರು. ಕ್ರಿಯಾ ದರ ಹೆಚ್ಚಾದಾಗ ಧನಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ, ಕಡಮೆಯಾದಾಗ ಕ್ರಿಯಾಮರ್ದನ ಅಥವಾ ಋಣ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ.

8·1 ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನೆಯ ಸಾಮಾನ್ಯ ಲಕ್ಷಣಗಳು

1 ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಿ ರಾಸಾಯನಿಕ ಬದಲಾವಣೆಯಾಗುವುದಿಲ್ಲ. ಆರಂಭದಲ್ಲಿ ಎಷ್ಟು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಿರುವುದೊ ಅಷ್ಟು ತೂಕ ಕೊನೆಯಲ್ಲಿಯೂ ಇರು ವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ರಾಸಾಯನಿಕವಾಗಿ ಬದಲಾಯಿಸುವುದಿಲ್ಲ. ಆದರೆ ಅದರ ಭೌತ ರೂಪದಲ್ಲಿ ಬದಲಾವಣೆಯಾಗಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಕ್ಲೋರೇಟ್‌ನ

ವಿಭಜನೆಯಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಿ ಬಳಸುವ ಮ್ಯಾಂಗನೀಸ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್ ಮೊದಲಿಗೆ ದೊಡ್ಡ ಹರಳುಗಳ ರೂಪದಲ್ಲಿದ್ದರೂ, ಕೊನೆಯಲ್ಲಿ ಪುಡಿಯಾಗುತ್ತದೆ. ಅಮೋನಿಯ ಉತ್ಕರ್ಷಣದಲ್ಲಿ ಬಳಸಲ್ಪಡುವ ಪ್ಲಾಟಿನಂ ಕೆಲವು ಕಾಲದ ಅನಂತರ ಒರಟಾಗುತ್ತದೆ. ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಭೌತ ರೂಪ ಬದಲಾವಣೆಯಾಗುವುದರಿಂದ, ಅದು ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಒಂದು ಘಟ್ಟದಲ್ಲಿ ರಾಸಾಯನಿಕವಾಗಿ ಭಾಗವಹಿಸಿ, ಮತ್ತೊಂದು ಘಟ್ಟದಲ್ಲಿ ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗಬಹುದು (ರಾಸಾಯನಿಕ ಪುನರ್‌ರಚನೆಯ ಫಲವಾಗಿ).

2 ಸ್ವಲ್ಪವೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಸಾಕು. ಕೇವಲ ಸ್ವಲ್ಪ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿರುವ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಕ್ರಿಯಾವೇಗವನ್ನು ಗಮನಾರ್ಹವಾಗಿ ಹೆಚ್ಚಿಸಬಲ್ಲದು. ಗಾಳಿಯಿಂದ ಸೋಡಿಯಂ ಬೈಸಲ್ಫೈಟ್‌ನ ಉತ್ಕರ್ಷಣೆಯ ವೇಗವನ್ನು 10^{-12} ಗ್ರಾಂ–ಮೋಲ್/ಲೀಟರ್‌ನಷ್ಟು ಅಲ್ಪ ಪ್ರಮಾಣದ ತಾಮ್ರದ ಸಲ್ಫೇಟ್ ಹೆಚ್ಚಿಸುತ್ತದೆ. $1{\cdot}7 \times 10^{-4}$ ಗ್ರಾಂನಷ್ಟು ಕಲಿಲಕ ರೂಪದಲ್ಲಿರುವ ಪ್ಲಾಟಿನಂ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್‌ನಿಂದ ಮಿನಿಟಿಗೆ 1·8 ಮಿ.ಲೀ. ಆಕ್ಸಿಜನ್ನನ್ನು ಬಿಡುಗಡೆ ಮಾಡುತ್ತದೆ. 10 ಲೀಟರ್ ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಬಿಡುಗಡೆಯಾದ ಅನಂತರವೂ, ಪ್ಲಾಟಿನಂ ಹಿಂದಿನಂತೆಯೆ ಪಟುವಾಗಿರುತ್ತದೆ.

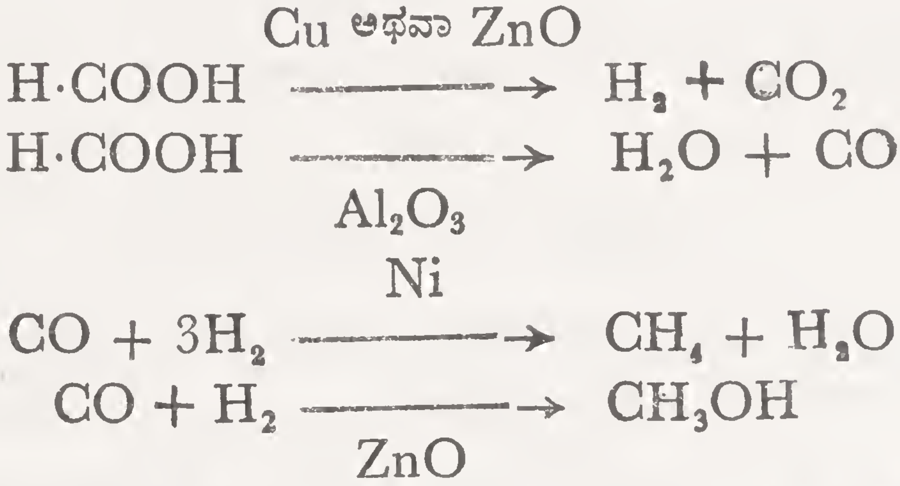
ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್‌ನಿಂದ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಅಯೊಡೈಡ್‌ನ ಉತ್ಕರ್ಷಣ ವೇಗವನ್ನು ದ್ವಿಗುಣಗೊಳಿಸಲು 10^{-4} ಗ್ರಾಂ/ಲೀಟರ್ ಮಾಲಿಬ್ಡಿಕ್ ಆಮ್ಲ ಸಾಕು. ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಪ್ರಮಾಣಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುವುದು. ಅನೇಕ ಭಿನ್ನ ಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ವೇಗ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಮೇಲ್ಮೈನ ವಿಸ್ತೀರ್ಣಕ್ಕನುಗುಣವಾಗಿರುವುದು.

3 ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಸಮತೋಲನವನ್ನು ಬದಲಾಯಿಸುವುದಿಲ್ಲ. ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಸಮತೋಲನ ಬೇಗ ಏರ್ಪಡುವಂತೆ ಮಾಡುವುದೆ ವಿನಾ, ಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿರದ ಬೆಲೆಯನ್ನು ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಮಾಡುವುದಿಲ್ಲ. ಪರಾವರ್ತ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ, ಮುನ್ನಡೆವ ಮತ್ತು ಹಿನ್ನಡೆವ ಕ್ರಿಯೆಗಳೆರಡರ ಮೇಲೂ ಏಕಪ್ರಕಾರವಾಗಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಪ್ರಭಾವವಿರುತ್ತದೆ. ಅಂದರೆ ಮುನ್ನಡೆವ ಕ್ರಿಯೆಯ ವೇಗವರ್ಧಕವೆ ಹಿನ್ನಡೆವ ಕ್ರಿಯೆಗೂ ವೇಗವರ್ಧಕವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಕಾರ್ಬನಿಕ ಆಮ್ಲದ ಎಸ್ಟರೀಕರಣಕ್ಕೂ ಎಸ್ಟರ್‌ನ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣಕ್ಕೂ ಹೈಡ್ರೋಕ್ಲೋರಿಕ್ ಆಮ್ಲ ವೇಗವರ್ಧಕ.

4 ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಆರಂಭಿಸುವುದಿಲ್ಲ. ಪ್ರಾರಂಭವಾಗಿರುವ ಕ್ರಿಯೆಯ ದರವನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸುವುದು. ಪ್ರಾಯಶಃ ಇದು ನಿಜವಲ್ಲ. ಏಕೆಂದರೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಪ್ರಾರಂಭಿಸಿದಂತೆ ತೋರುವ ಸಂದರ್ಭಗಳುಂಟು. ಶುಷ್ಕ ಅಮೋನಿಯ ಮತ್ತು ಶುಷ್ಕ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅನಿಲಗಳನ್ನು ಪರ್ಸಗಟ್ಟಲೆ

ಒಂದೆಡೆ ಕೂಡಿಟ್ಟರೂ ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆ ನಡೆಯದು. ಆದರೆ ಮಿಶ್ರಣಕ್ಕೆ ಒಂದು ಹನಿ ನೀರನ್ನು ಸೇರಿಸಿದಾಕ್ಷಣ ಅಮೋನಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ದಟ್ಟವಾದ ಬಿಳಿ ಧೂಮ ಗೋಚರಿಸುವುದು. ಅಂದರೆ ಇದುವರೆಗೆ ನಿರ್ಲಿಪ್ತವಾಗಿದ್ದಂತೆ ತೋರುತ್ತಿದ್ದ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ನೀರು ಪ್ರಾರಂಭಿಸಿದಂತಾಯಿತು. ಇದು ಬೇಕರ್‌ನ ಸಂಶೋಧನೆಗಳಿಂದ ದೃಢಪಟ್ಟಿದೆ.

5 ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಸಂಬಂಧಪಟ್ಟಂತೆ ವಿಶಿಷ್ಟವಾದುದು. ಒಂದು ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಿ ವರ್ತಿಸುವ ಪದಾರ್ಥ ಎಲ್ಲ ಕ್ರಿಯೆಗಳೂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಿ ವರ್ತಿಸಬೇಕೆಂಬ ನಿಯಮವಿಲ್ಲ. ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಒಂದೇ ಆಗಿದ್ದರೂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವನ್ನು ಬದಲಾಯಿಸಿದರೆ, ಕ್ರಿಯೆಯ ಸ್ವರೂಪವೇ ಬದಲಾಯಿಸಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ—



$$H{\cdot}COOH \xrightarrow{Cu \text{ ಅಥವಾ } ZnO} H_2 + CO_2$$

$$H{\cdot}COOH \xrightarrow[Al_2O_3]{} H_2O + CO$$

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + H_2O$$

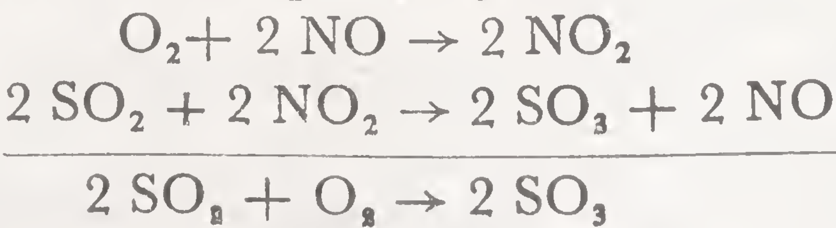
$$CO + H_2 \xrightarrow[ZnO]{} CH_3OH$$

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು ಸಜಾತೀಯ ಮತ್ತು ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಎಂದು ಎರಡು ಬಗೆಯಾಗಿ ವಿಂಗಡಿಸಬಹುದು. ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ, ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಮತ್ತು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಒಂದೇ ಅವಸ್ಥೆಯಲ್ಲಿರುತ್ತವೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಗಂಧಕದ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಉತ್ಕರ್ಷಣೆಯಲ್ಲಿ ನೈಟ್ರಿಕ್ ಆಕ್ಸೈಡ್, ಎಸ್ಟರ್‌ಗಳ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣೆಯಲ್ಲಿ ಆಮ್ಲಗಳು. ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ಮತ್ತು ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಬೇರೆ ಬೇರೆ ಅವಸ್ಥೆಗಳಲ್ಲಿರುತ್ತವೆ.

ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗಳು

ಅನಿಲ ಮತ್ತು ದ್ರವಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ಅನೇಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಅಧ್ಯಯನ ನಡೆದಿದೆ. ಅನಿಲ ಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ಉದಾಹರಣೆಗಳು :

(i) ಗಂಧಕದ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಉತ್ಕರ್ಷಣ



$$O_2 + 2\,NO \rightarrow 2\,NO_2$$

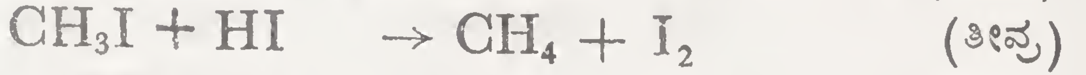
$$2\,SO_2 + 2\,NO_2 \rightarrow 2\,SO_3 + 2\,NO$$

$$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$$

(ii) ಅಸಿಟಾಲ್ಡಿಹೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆ — ಅಯೋಡೀನ್ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ.



$$CH_3CHO + I_2 \rightarrow CH_3I + HI + CO$$ (ನಿಧಾನ)



$$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$$ (ಶೀಘ್ರ)



$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO.$$

ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗಳು : ಈ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ಅಧ್ಯಯನದಿಂದ ಮಧ್ಯವರ್ತಿ ಸಂಯುಕ್ತಗಳು ಏರ್ಪಡುವುದು ತಿಳಿದುಬಂದಿದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗಳು :

(i) H_2O_2 ವಿಭಜನೆ—HBr ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ



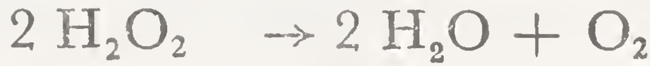
$$H_2O_2 + H^+ + Br^- \rightarrow HBrO + H_2O$$



$$(HBrO + H^+ + Br^- \rightleftharpoons H_2O + Br_2)$$



$$HBrO + H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + Br^- + O_2 + H_2O$$

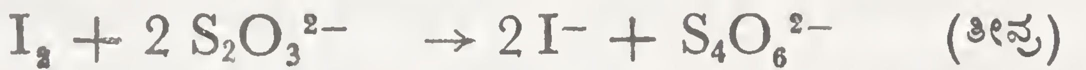


$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$$

(ii) ಸೀರಿಕ್ ಮತ್ತು ಥಯೋಸಲ್ಫೇಟ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳ ನಡುವಣ ಕ್ರಿಯೆ—ಅಯೊಡೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ.



$$2\,Ce^{4+} + 2\,I^- \rightarrow 2\,Ce^{3+} + I_2$$ (ನಿಧಾನ)

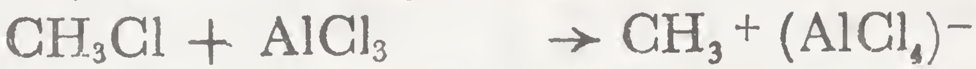


$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$ (ಶೀಘ್ರ)



$$2\,Ce^{4+} + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,Ce^{3+} + S_4O_6^{2-}$$

(iii) ಫ್ರೀಡೆಲ್–ಕ್ರಾಫ್ಟ್ ಕ್ರಿಯೆ (Friedel–Craft reaction)



$$CH_3Cl + AlCl_3 \rightarrow CH_3^+\,(AlCl_4)^-$$



$$CH_3^+\,(Al\,Cl_4)^- + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + HCl + Al\,Cl_3$$



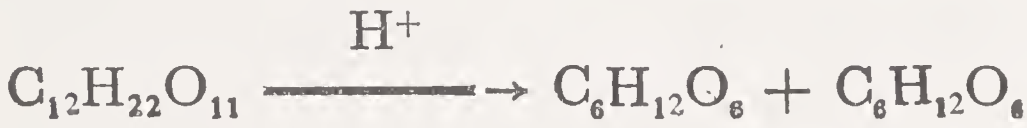
$$CH_3Cl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + HCl$$

ವಿಕಿರಣಪಟು ಕ್ಲೋರೀನುಳ್ಳ ಅಲ್ಯೂಮಿನಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡನ್ನು ಬಳಸಿದಾಗ, ಬಿಡುಗಡೆಯಾಗುವ HCl ನಲ್ಲಿ ವಿಕಿರಣಪಟುತ್ವ ಕಂಡುಬಂದಿತು. ಇದರಿಂದ ಮೇಲಿನ ಕ್ರಿಯೆಯ ವಿಧಾನ ಗೊತ್ತಾಗುವುದು.

(iv) **ಆಮ್ಲ–ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗಳು.** ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಇವು ಅತಿ ಮುಖ್ಯವಾದುವು. ದ್ರವಸ್ಥಿತಿಯಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ಅನೇಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ, H^+ ಅಥವಾ OH^- ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಅಂದರೆ ಆಮ್ಲ ಮತ್ತು

ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲಗಳು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಸುಕ್ರೋಸಿನ ವಿಪರ್ಯಯ ಮತ್ತು ಎಸ್ಟರುಗಳ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣಗಳಲ್ಲಿ H^+ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳಾಗಿ ವರ್ತಿಸುವುವು. ಗ್ಲೂಕೋಸ್‌ನ ಭ್ರಮಣ ವ್ಯತ್ಯಯ (muta rotation) ಮತ್ತು ಡೈಅಸಿಟೋನ್ಸೈಲ್ ಆಲ್ಕೋಹಾಲ್‌ಗೆ ಅಸಿಟೋನ್‌ನ ಪರಿವರ್ತನೆ ಇವುಗಳಲ್ಲಿ OH^- ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳು.

ಬೇರೆ ಬೇರೆ ಆಮ್ಲಗಳ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ ಬೇರೆ ಬೇರೆ. ಹೈಡ್ರೋಕ್ಲೋರಿಕ್ ಆಮ್ಲ ಅಸಿಟಿಕ್ ಆಮ್ಲಕ್ಕಿಂತ ಹೆಚ್ಚು ಪಟು. ಕ್ರಿಯಾವೇಗ $[H^+]$ನ ಸಾರತೆಯನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ.



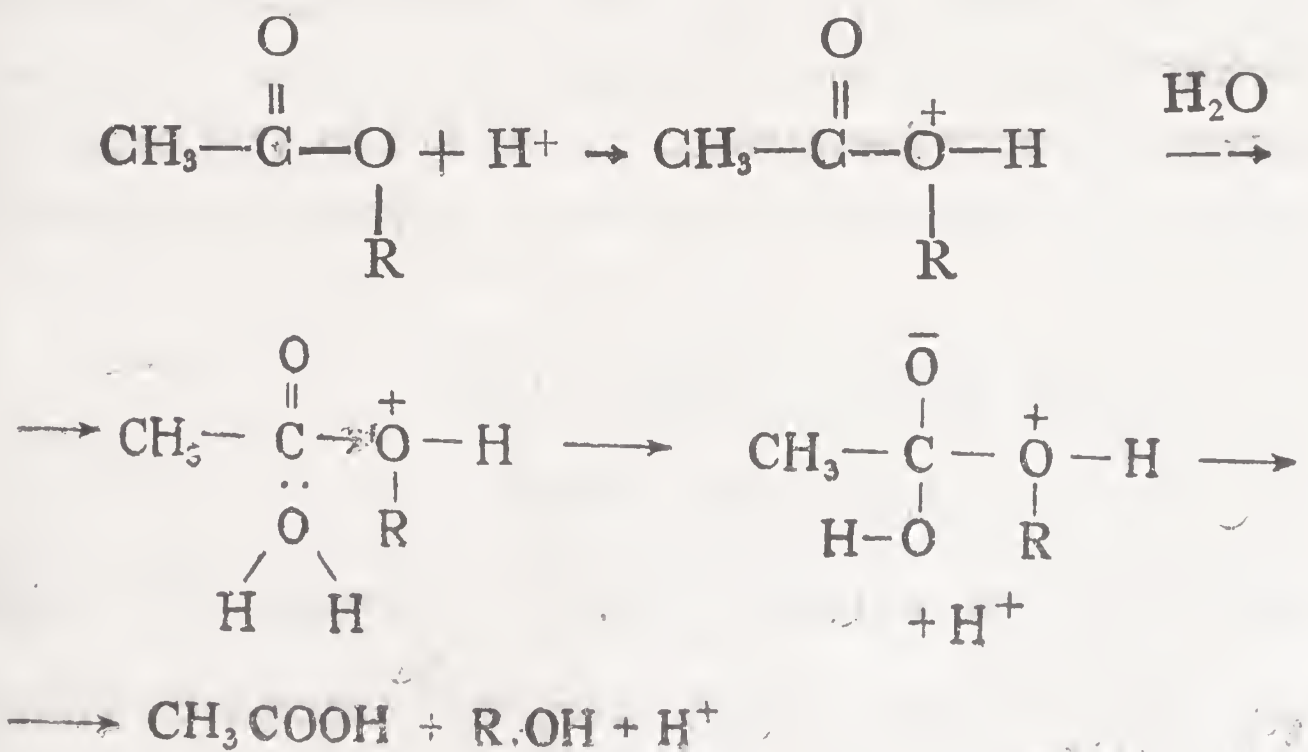
$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

$$\frac{dx}{dt} = K_{H^+}\ C_{H^+}C_{\text{ಸಕ್ಕರೆ}}$$

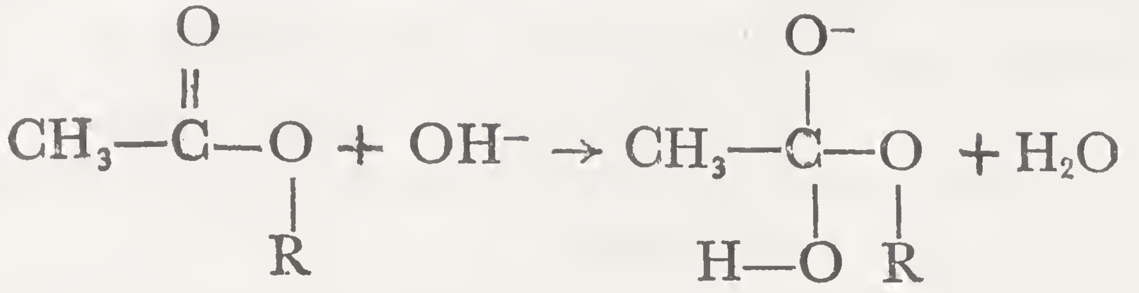
ಕೆಲವು ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ, H^+ ಮತ್ತು OH^- ಎರಡೂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಎಸ್ಟರ್‌ಗಳ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣ.

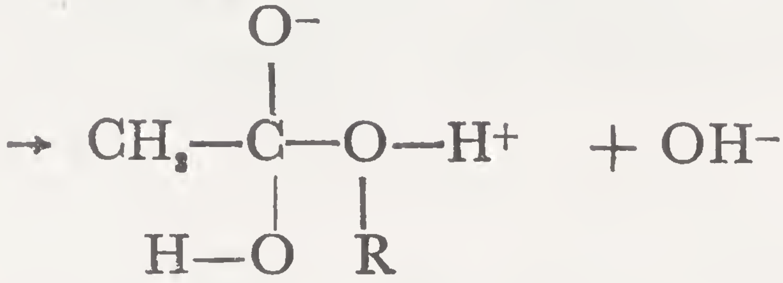
ಈ ಕ್ರಿಯೆಗಳ ವಿಧಾನವನ್ನು ಹೀಗೆ ವಿವರಿಸಬಹುದು.

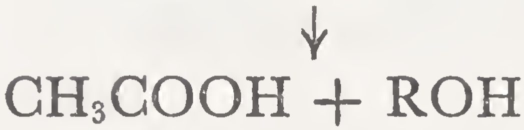
(a) H^+ ಅಯಾನ್ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ.



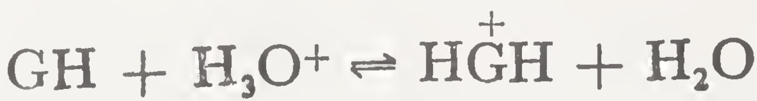
(b) OH^- ಅಯಾನ್ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ.



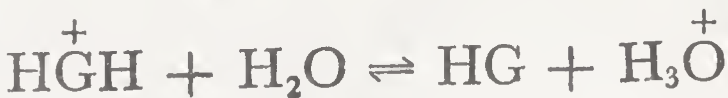




H^+ ಅಯಾನ್‌ನಿಂದ ವರ್ಧಿತವಾಗುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ, ಪ್ರೋಟಾನ್ ದಾತೃವಾದ ಯಾವ ವಸ್ತುವೆ ಆಗಲಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಬಹುದು. ಇದಕ್ಕೆ "ಸಾಧಾರಣ ಆಮ್ಲ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ" (general acid catalysis) ಎಂದು ಹೆಸರು. ಎಲ್ಲ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲಗಳು ಅಂದರೆ ಪ್ರೋಟಾನ್ ಸ್ವೀಕರಿಸುವ ವಸ್ತುಗಳೆಲ್ಲವೂ OH^- ಅಯಾನ್‌ಗಳಿಂದ ವರ್ಧಿತವಾಗುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳಾಗಿರುವುವು. ಇದು ಸಾಧಾರಣ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆ (general base catalysis). ಗ್ಲೂಕೋಸ್‌ನ 'ಭ್ರಮಣ ವ್ಯತ್ಯಯ' ಸಾಧಾರಣ ಆಮ್ಲ–ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆ (generalised acid-base catalysis). H^+, OH^-, HA, BOH, ದುರ್ಬಲಾಮ್ಲಗಳ ಋಣ ಅಯಾನ್‌ಗಳು (anions) ದುರ್ಬಲ ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲಗಳ ಧನ ಅಯಾನ್‌ಗಳು (cations) ಇವೆಲ್ಲವೂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳಾಗಬಹುದು. α–ಗ್ಲೂಕೋಸನ್ನು GH ಎಂದೂ β–ಗ್ಲೂಕೋಸನ್ನು HG ಎಂದೂ ಇಟ್ಟುಕೊಂಡರೆ, ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಈ ರೀತಿಯಾಗಿ ಸೂಚಿಸಬಹುದು :



$$GH + H_3O^+ \rightleftharpoons H\overset{+}{G}H + H_2O$$



$$H\overset{+}{G}H + H_2O \rightleftharpoons HG + H_3\overset{+}{O}$$

ಆಮ್ಲ $H_3\overset{+}{O}$ ನಿಂದ ಪ್ರೋಟಾನ್ ಒದಗುತ್ತದೆ. ಪ್ರತ್ಯಾಮ್ಲ H_2O ನಿಂದ ಪ್ರೋಟಾನನ್ನು ಹೊರತೆಗೆಯಲಾಗುತ್ತದೆ. ಮಧ್ಯವರ್ತಿ ಸಂಯುಕ್ತವಾದ $H\overset{+}{G}H$ ಬಹುಶಃ ದ್ರಾವಣದಲ್ಲಿ ಅಯಾನ್‌ರೂಪದಲ್ಲಿರುತ್ತದೆ.

8.2 ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯೋವರ್ಧನ (heterogeneous catalysis)

ಇಲ್ಲಿ ಘನವಸ್ತುವೊಂದು ಕ್ರಿಯೋವರ್ಧಕವಾಗಿರುವುದು. ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಬಹು ತೇಕವಾಗಿ ಅನಿಲಗಳು ಇಲ್ಲವೆ ದ್ರವಗಳು. ಘನ ಕ್ರಿಯೋವರ್ಧಕದ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಒಂದು ಅಥವಾ ಹೆಚ್ಚು ಪರಿವರ್ತಕಗಳು ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಳ್ಳುತ್ತವೆ. ವಾಸ್ತವವಾಗಿ ಇದು ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯೋವರ್ಧನದಲ್ಲಿನ ಮಧ್ಯವರ್ತಿ ಸಂಯುಕ್ತದ ರಚನೆಯನ್ನು ಹೋಲುತ್ತದೆ. ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡ ಪರಿವರ್ತಕಕ್ಕೆ ಬದಲಾವಣೆ ಹೊಂದಲು ಕಡಮೆ ಉತ್ಪ್ರೇರಣ ಶಕ್ತಿ (activation energy) ಸಾಕು. ಆದ್ದರಿಂದ ರಾಸಾಯನಿಕ ಪರಿವರ್ತನೆಯ ಸಂಭವ ಹೆಚ್ಚಾಗುವುದು. ಅನೇಕ ಸಲ ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ ಪರಿವರ್ತಕವನ್ನು ಉತ್ಪ್ರೇರಿತಗೊಳಿಸುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ಕ್ರಿಯೆ ಸುಲಭವಾಗಿ ನಡೆಯುವುದು.

ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ನಡೆಯುವ ಕ್ರಿಯೆ ನಾಲ್ಕು ಘಟ್ಟಗಳಲ್ಲಿ ಜರಗುವುದೆಂದು ಊಹಿಸಲಾಗಿದೆ.

(i) ಮೇಲ್ಮೈಗೆ ಅನಿಲಗಳ ವ್ಯಾಪನೆ (diffusion)
(ii) ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅನಿಲಗಳ ಅಧಿಶೋಷಣ
(iii) ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯೆ
(iv) ಮೇಲ್ಮೈನಿಂದ ಫಲಿತವಸ್ತುಗಳ ವಿಶೋಷಣ (desorption)

ಇವುಗಳಲ್ಲಿ (i) ಮತ್ತು (iv) ಬಹಳ ವೇಗವಾಗಿ ನಡೆಯುವುದರಿಂದ, ಕ್ರಿಯಾದರ ನಿರ್ಣಾಯಕಗಳಾಗುವುದಿಲ್ಲ. ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡಿರುವ ಅಣುಗಳು ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಯೋಗ್ಯವಾಗಿವೆ ಎನ್ನಬಹುದು. ಅಧಿಶೋಷಣ ಮತ್ತು ವಿಶೋಷಣಗಳ ಸಮಸ್ಥಿತಿ ಬೇಗ ಏರ್ಪಡುವುದು. ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡಿರುವ ಪರಿವರ್ತಕ ಅಣುಗಳ ಸಾರತೆ ಕ್ರಿಯಾದರವನ್ನು ನಿರ್ಣಯಿಸುವುದು. ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅಕ್ಕಪಕ್ಕದ ಜಾಗಗಳಲ್ಲಿ ಸಾಕಷ್ಟು ಶಕ್ತಿಯುಳ್ಳ ಅಣುಗಳು ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡು, ಅಧಿಶೋಷಿತ ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣವನ್ನು (adsorbed activated complex) ಕೊಡುತ್ತವೆ. ಈ ಸಂಕೀರ್ಣ ನಿಯತವಾದ ದರದಲ್ಲಿ ವಿಭಜಿತವಾಗುತ್ತದೆ. ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳು ಮೇಲ್ಮೈನಿಂದ ವಿಶೋಷಣಗೊಳ್ಳುತ್ತವೆ.

ಒಂದು ಪರಿವರ್ತಕ ಅತಿಯಾಗಿ ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡರೆ, ಇನ್ನೊಂದು ಪರಿವರ್ತಕ ಮೇಲ್ಮೈನ ಬಳಿಗೆ ಸಾರಲು ಅದರಿಂದ ತಡೆಯುಂಟಾಗುವುದು. ಹಾಗಾಗಿ ಕ್ರಿಯೆ ನಿಧಾನವಾಗುವುದು. ಅಧಿಶೋಷಣ ಬಹಳ ಕಡಮೆಯಾದರೆ, ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅಣುಗಳು ಅಕ್ಕಪಕ್ಕಕ್ಕೆ ಬರುವ ಸಂಭವ ಕಡಮೆಯಾಗಿ, ಕ್ರಿಯೋವರ್ಧಕದ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ ಅಲ್ಪವಾಗುವುದು. ಎರಡು ಅನಿಲಗಳೂ ಸುಮಾರಾಗಿ ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಳ್ಳಬೇಕು. ಮೇಲ್ಮೈಯನ್ನು ಮುಚ್ಚುವಂತೆ ಹೆಚ್ಚಾಗಿ ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಳ್ಳಬಾರದು.

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ವಿದ್ಯಮಾನ ಏಕಾಣವಿಕವಾಗಿದ್ದಾಗ, ಶಕ್ತಿಯುತ ಅಣು ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡು, ಅಧಿಶೋಷಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ ಏರ್ಪಡುತ್ತದೆ. ಅನಂತರ ಈ ಸಂಕೀರ್ಣ ವಿಭಜನೆಗೊಳ್ಳುತ್ತದೆ ಮತ್ತು ಫಲಿತ ವಸ್ತುಗಳು ಮೇಲ್ಮೈಯಿಂದ ವಿಶೋಷಣಗೊಳ್ಳುತ್ತವೆ. ಒಂದೇ ಒಂದು ಪರಿವರ್ತಕವಿರುವುದರಿಂದ, ಬಲವಾದ ಅಧಿಶೋಷಣ ಉತ್ತಮ ಪಕ್ಷವೆ ಆಗಿರುವುದು.

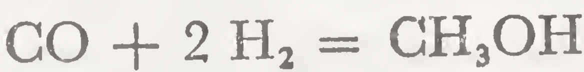
ಮೇಲ್ಮೈ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಜರಗುವ ಅಧಿಶೋಷಣದ ಬಗೆಯನ್ನು ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣ ಅಥವಾ ಉತ್ಪ್ರೇರಿತ ಅಧಿಶೋಷಣವೆನ್ನಬಹುದು. ವಾನ್ ಡರ್ ವಾಲ್ಸ್ ಅಧಿಶೋಷಣದಲ್ಲಿ ಶಕ್ತಿಗಳು ದುರ್ಬಲವಾಗಿದ್ದು, ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಅದು ಉಪಯುಕ್ತವಲ್ಲ. ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣದ ಶಕ್ತಿಗಳು ಪ್ರಬಲವಾಗಿದ್ದು, ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡ ಪರಿವರ್ತಕ ಅಣುಗಳಲ್ಲಿನ ಬಂಧನಗಳನ್ನು ಸಡಿಲಮಾಡುತ್ತದೆ. ಇದರಿಂದ ಉತ್ಪ್ರೇರಿತ ಸಂಕೀರ್ಣವೇರ್ಪಡಲು ಕಡಮೆ ಶಕ್ತಿಯೆ ಸಾಕು. ಮೇಲ್ಮೈ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉತ್ಪ್ರೇರಕ ಶಕ್ತಿ ಸಜಾತೀಯ ಕ್ರಿಯೆಯ ಉತ್ಪ್ರೇರಕ ಶಕ್ತಿಗಿಂತಲೂ ಕಡಮೆ. ಇದು ದರ ಹೆಚ್ಚಾಗಲು ಮುಖ್ಯಕಾರಣ. ಇನ್ನೊಂದು ಮೇಲ್ಮೈ ವಿಸ್ತೀರ್ಣ ಜಾಸ್ತಿಯಾಗಿರುವುದರಿಂದ, ಉತ್ಪ್ರೇರಿತ ಸಂಕೀರ್ಣದ ಸಾರತೆಯೂ ಹೆಚ್ಚುವುದು.

ಪಟು ಕೇಂದ್ರಗಳು : ಮೇಲ್ಮೈ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಗುಣ ವಿಶಿಷ್ಟವಾದುದು. ಅಂದರೆ ಎಲ್ಲ ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೂ ಸಂಬಂಧಿಸಿದಂತೆ ಸರ್ವಸಾಮಾನ್ಯ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಿಲ್ಲ. ಒಂದು ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಒಂದು ವಸ್ತು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಿದ್ದರೆ, ಇನ್ನೊಂದಕ್ಕೆ ಮತ್ತೊಂದು ವಸ್ತು ಬೇಕಾಗುವುದು. ಹೀಗಿದ್ದರೂ ಸಹ ಕೆಲವು ಸಾಮಾನ್ಯಾಂಶಗಳು ಗಮನಾರ್ಹವಾಗಿವೆ. ತಾಮ್ರ, ನಿಕ್ಕಲ್ ಮೊದಲಾದ ಲೋಹಗಳು ಹೈಡ್ರೊಜನ್ನನ್ನು ಆಕರ್ಷಿಸುತ್ತವೆ. ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಸಂಕಲನ–ವ್ಯವಕಲನ (hydrogenation and dehydrogenation) ಕ್ರಿಯೆಗಳಿಗೆ ತಾಮ್ರ ಮತ್ತು ನಿಕ್ಕಲ್ ಉತ್ತಮ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಎಥೆನಾಲ್ ಆವಿಯನ್ನು ತಾಮ್ರ ಅಥವಾ ನಿಕ್ಕಲ್ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಮೇಲೆ 300–400° ಸೆಂ.ನಲ್ಲಿ ಹಾಯಿಸಿದರೆ, ಎಥೆನಾಲ್ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ವರ್ಜಿತವಾಗುವುದು.



$$CH_3CH_2OH = CH_3CHO + H_2$$

ಇದೇ ರೀತಿಯಲ್ಲಿ ಅನೇಕ ಆಲ್ಕೊಹಾಲ್ ಮತ್ತು ಇತರ ಕಾರ್ಬನಿಕ ಸಂಯುಕ್ತಗಳಿಂದ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ನನ್ನು ತೆಗೆಯುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ತಾಮ್ರ ಮತ್ತು ನಿಕ್ಕಲ್ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳು.



$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

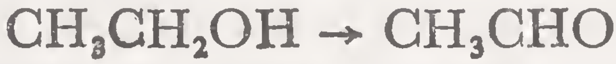
ಎಂಬ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಸಂಕಲನ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಬಳಸುವ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ $ZnO_2 + Cr_2O_3$ ಮಿಶ್ರಣ.

ಅಲ್ಯೂಮಿನ ನೀರಾವಿಯನ್ನು ಪ್ರಬಲವಾಗಿ ಅಧಿಶೋಷಿಸುತ್ತದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇದು ನಿರ್ಜಲೀಕರಣಕ್ಕೆ ಉಪಯುಕ್ತವಾದ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಎಥೆನಾಲ್ ಆವಿಯನ್ನು ಅಲ್ಯೂಮಿನದ ಮೇಲೆ ಹಾಯಿಸಿದರೆ, ಫಲಿತ ವಸ್ತು ಎಥಿಲೀನ್.



$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

ಸತುವಿನ ಆಕ್ಸೈಡನ್ನು ಬಳಸಿದರೆ, ಫಲಿತ ವಸ್ತು ಅಸಿಟಾಲ್ಡಿಹೈಡ್ ಸತುವಿನ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ನನ್ನು ಅಧಿಶೋಷಿಸುವುದು.



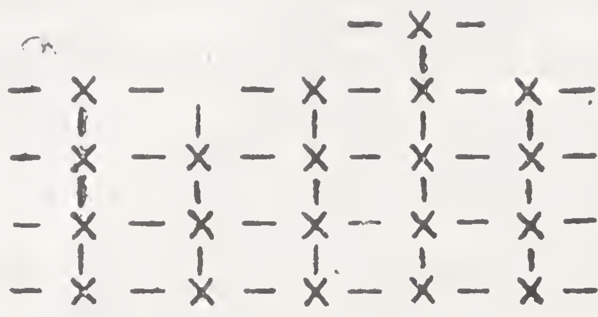
$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO$$

ಆದ್ದರಿಂದ ಜಲಾಪನಯನಕ್ಕಿಂತಲೂ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ನಿನ ಅಪನಯನವೆ ಜರಗುವುದು.

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ರಾಸಾಯನಿಕ ಸ್ವಭಾವದ ಜೊತೆಗೆ, ಅದರ ಮೇಲ್ಮೈಲಕ್ಷಣವೂ ಮುಖ್ಯ. ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನದ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ಇಡೀ ಮೇಲ್ಮೈ ಪಟುವಾಗಿರಬೇಕಾಗಿಲ್ಲ. ಕ್ರಿಯೆ ಮೇಲ್ಮೈನ ಕೆಲವೆಡೆಗಳಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ನಡೆಯಬಹುದು ಎಂದು ಟೀಲರ್‌ನ ಮತ. ಇವಕ್ಕೆ ಪಟು ಕೇಂದ್ರಗಳೆಂದು (active centres) ಹೆಸರು. ಪಟು ಕೇಂದ್ರಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ ಹೆಚ್ಚಾಗಿರುವುದು ಅಪೇಕ್ಷಣೀಯ.

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಪಟುಕೇಂದ್ರಗಳು ಇವೆ ಎಂಬುದಕ್ಕೆ ಪ್ರಮಾಣಗಳಿವೆ. ತಾಮ್ರದ ಮೇಲೆ ಎಥಿಲೀನ್ ಮತ್ತು ಹೈಡ್ರೊಜನ್‌ಗಳು ಅಧಿಶೋಷಣಗೊಂಡು ಈಥೇನನ್ನು ಕೊಡುತ್ತವೆ. ಸ್ವಲ್ಪ ಪಾದರಸದ ಆವಿ ಸೇರಿದ್ದರೆ ಎಥಿಲೀನ್‌ನ ಅಧಿಶೋಷಣ ಶೇಕಡ 80 ರಷ್ಟೂ ಹೈಡ್ರೊಜನ್‌ನ ಅಧಿಶೋಷಣ ಶೇಕಡ 5 ರಷ್ಟೂ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಆದರೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ ಇನ್ನೂ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಅದು ಶೇ. 0·5 ರಷ್ಟಾಗುವುದು. ಅಧಿಶೋಷಣ ಮತ್ತು ಸಂಯೋಗಗಳು ಸಮಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದಿಲ್ಲ ಎಂಬುದು ಗಮನಾರ್ಹ. ಮೇಲ್ಮೈನ ಎಲ್ಲ ಭಾಗವೂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನದ ದೃಷ್ಟಿಯಿಂದ ಪಟುವಾಗಿದ್ದ ಪಕ್ಷದಲ್ಲಿ ಇವೆರಡೂ ಸಮಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿ ಕಡಮೆಯಾಗಬೇಕಾಗಿತ್ತು. ಅಧಿಶೋಷಣಕ್ಕಿಂತಲೂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆ ಹೆಚ್ಚಾಗಿ ಪಾದರಸದಿಂದ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವುದು, ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಪಟುವಾದ ಕೆಲವು ಕೇಂದ್ರಗಳಿರುವುದಕ್ಕೆ ಸಾಕ್ಷಿಯಾಗಿದೆ. ಒಂದೇ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಭಿನ್ನಭಿನ್ನ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ಭಿನ್ನಭಿನ್ನ ಪಟುಕೇಂದ್ರಗಳಲ್ಲಿ ನಡೆಯಬಹುದೆಂದು ತೋರುತ್ತದೆ. ಪ್ಲ್ಯಾಟಿನಂ ಮೇಲೆ ನಡೆಯುವ ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್ ಹೈಡ್ರೊಜನ್‌ಗಳ ನಡುವಣ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ನಿರೋಧಿಸಬಹುದು. ಆದರೆ ಇದೇ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ನೈಟ್ರಸ್ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆ ತಡೆಯಿಲ್ಲದೆ ನಡೆಯುವುದು.

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳು ಸ್ಫಟಿಕಾಕೃತಿಯ ವಸ್ತುಗಳೆಂದು ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ಅಧ್ಯಯನದಿಂದ ತಿಳಿದುಬಂದಿದೆ. ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳ ಮೇಲ್ಮೈ ಸಮನಾಗಿರುವುದಿಲ್ಲ. ಹಳ್ಳತಿಟ್ಟುಗಳಿರಬಹುದು. ಮುಂದೆ ತೋರಿಸಿರುವ ರೀತಿಯಲ್ಲಿ ಸೂಚಿಸಬಹುದು.



ಇಲ್ಲಿ × ಗಳ ನಡುವಣ ರೇಖೆಗಳು, × ಪರಮಾಣುಗಳ ನಡುವೆ ಇರುವ ರಾಸಾಯನಿಕ ಶಕ್ತಿಗಳನ್ನು ಸೂಚಿಸುತ್ತವೆ (ವೇಲೆನ್ಸಿ ಬಂಧಗಳನ್ನಲ್ಲ). ತಿಟ್ಟುಗಳಲ್ಲಿ ಈ ಶಕ್ತಿ ಅಪರ್ಯಾಪ್ತವಾಗಿರುವುದು ಸ್ಪಷ್ಟವಾಗಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಈ ಜಾಗಗಳು ಪಟುವಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ಎಲ್ಲೆಗಳು, ಅವುಗಳಲ್ಲಿನ ಬಿರುಕುಗಳು ಮತ್ತು ಇತರ ನ್ಯೂನತೆಗಳು ಬಹುಮಟ್ಟಿಗೆ ಪಟು ಕೇಂದ್ರಗಳಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನದ ಪಟುತ್ವ ಅದರ ತಯಾರಿಕೆಯ ವಿಧಾನವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ. ಮೇಲ್ಮೈ ವಿಸ್ತೀರ್ಣ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ, ಪಟುತ್ವವೂ ಹೆಚ್ಚುತ್ತದೆ.

8.3 ಉತ್ತೇಜಕಗಳು

ಅನೇಕವೇಳೆ ಭಿನ್ನವಸ್ತುವೊಂದು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಪಟುತ್ವವನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸುತ್ತದೆ. ಇಂಥ ವಸ್ತುವಿಗೆ ಉತ್ತೇಜಕ(promoter)ಎಂದು ಹೆಸರು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಅಮೋನಿಯ ಸಂಶ್ಲೇಷಣದಲ್ಲಿ ಕಬ್ಬಿಣ,ಅಲ್ಯೂಮಿನಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಮತ್ತು ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಗಳ ಮಿಶ್ರಣ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ. ಇಲ್ಲಿ ಕಬ್ಬಿಣ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ, ಅಲ್ಯೂಮಿನಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಮತ್ತು ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಉತ್ತೇಜಕ. ಮೆಥೆನಾಲ್ ಸಂಶ್ಲೇಷಣದಲ್ಲಿ ಸತುವಿನ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ, ಕ್ರೋಮಿಕ್ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಉತ್ತೇಜಕ. ಉತ್ತೇಜಕಗಳು ಪಟು ಕೇಂದ್ರಗಳನ್ನು ಹೆಚ್ಚಿಸುತ್ತವೆ ಎಂದು ನಂಬಲಾಗಿದೆ.

ಕ್ರಿಯಾಮರ್ದನ (negative catalysis) ಕ್ರಿಯೆಯ ದರವನ್ನು ಕಡಮೆ ಮಾಡುವ ವಸ್ತುವಿಗೆ ಕ್ರಿಯಾಮರ್ದಕ (negative catalyst) ಅಥವಾ ನಿರೋಧಕ (inhibitor) ಎಂದು ಹೆಸರು.

ಗಾಳಿಯಲ್ಲಿ ಸೋಡಿಯಂ ಸಲ್ಫೈಟ್ ದ್ರಾವಣ ಸ್ವಯಂ ಉತ್ಕರ್ಷಿತವಾಗುತ್ತದೆ. ಗ್ಲಿಸರೀನ್, ಎಥೆನಾಲ್, ಬೆನ್ಸಾಲ್ಡಿಹೈಡ್ ಮೊದಲಾದುವು ಅತ್ಯಲ್ಪ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿದ್ದರೂ, ಈ ಕ್ರಿಯೆಗೆ ನಿರೋಧ ಉಂಟಾಗುತ್ತದೆ. ಸಲ್ಫ್ಯೂರಿಕ್ ಆಮ್ಲ, ಗ್ಲಿಸರಾಲ್ (ಗ್ಲಿಸರೀನ್)ಅಸಿಟನಿಲೈಡ್ ಅಥವಾ ಆಲ್ಕೊಹಾಲ್ ಇವು ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಪರಾಕ್ಸೈಡ್‌ನ ವಿಭಜನೆಯನ್ನು ತಡೆಯುತ್ತವೆ.

ಕೆಲವು ಸಂದರ್ಭಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದೊಡನೆ ನಿರೋಧಕ ರಾಸಾಯನಿಕವಾಗಿ ಸಂಯೋಗವಾಗುತ್ತದೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಸೋಡಿಯಂ ಸಲ್ಫೈಡ್‌ನ ಸ್ವಯಂ ಉತ್ಕರ್ಷಣಕ್ಕೆ Cu^{++} ಅಯಾನ್ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ. ಸ್ವಲ್ಪ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಸಯನೈಡ್ ಹಾಕಿದರೆ, ಕ್ರಿಯೆ ಹೆಚ್ಚು ಕಡಮೆ ನಿಂತೇಹೋಗುವುದು. CN^- ಅಯಾನ್ Cu^{++} ಅಯಾನ್ ನೊಡನೆ ಸಂಯೋಗವಾಗಿ ಸಂಕೀರ್ಣವನ್ನು ಕೊಡುವುದು ಇದಕ್ಕೆ ಕಾರಣ.

ಕೆಲವು ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಅನೇಕ ಘಟ್ಟಗಳಿರುತ್ತವೆ. ಈ ಘಟ್ಟಗಳು ಪುನರಾವರ್ತನೆಯಾಗುವುವು. ಇಂಥ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಈ ಘಟ್ಟಗಳ ಸರಪಳಿಯ ಕೊಂಡಿಗಳನ್ನು ನಿರೋಧಕ ಕಡಿದುಹಾಕುವುದರಿಂದ ಕ್ರಿಯೆಗೆ ತಡೆಯುಂಟಾಗಬಹುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಬೆನ್ಸಾಲ್ಡಿಹೈಡ್‌ನ ಸ್ವಯಂ-ಉತ್ಕರ್ಷಣವನ್ನು ಆಂತ್ರಸೀನ್ ನಿರೋಧಿಸುವುದು.

8·4 ಪ್ರಚೋದಿತ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ

ಸೋಡಿಯಂ ಆರ್ಸೆನೈಟ್ ದ್ರಾವಣ ಗಾಳಿಯಲ್ಲಿ ಉತ್ಕರ್ಷಣಗೊಳ್ಳುವುದಿಲ್ಲ. ಆದರೆ ಇದನ್ನು ಸೋಡಿಯಂ ಸಲ್ಫೈಟ್ ದ್ರಾವಣದೊಡನೆ ಬೆರೆಸಿ ಗಾಳಿಯಲ್ಲಿಟ್ಟರೆ, ಎರಡೂ ಉತ್ಕರ್ಷಣಗೊಳ್ಳುವುವು. ಇದು ಪ್ರಚೋದಿತ ಕ್ರಿಯೆ. ಪ್ರಚೋದನೆಯಿಂದ ಸೋಡಿಯಂ ಆರ್ಸೆನೈಟ್ ಉತ್ಕರ್ಷಣಗೊಳ್ಳುತ್ತವೆ.

8·5 ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ನಂಜುಗಳು

ಪರಿವರ್ತಕಗಳಲ್ಲಿರುವ ಅಶುದ್ಧತೆಗಳು, ಅಲ್ಪಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿದ್ದರೂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಪಟುತ್ವವನ್ನು ನಾಶಮಾಡುತ್ತವೆ. ಇವಕ್ಕೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ನಂಜುಗಳು (catalytic poisons) ಎಂದು ಹೆಸರು. ಜೀವಂತ ವಸ್ತುಗಳಿಗೆ ವಿಷಗಳಾಗಿರುವ ಪದಾರ್ಥಗಳೆ ಕ್ರಿಯಾ ವರ್ಧಕಗಳಿಗೂ ವಿಷಗಳಾಗಿರುವುದು ಸ್ವಾರಸ್ಯವಾದ ಸಂಗತಿ. ಆರ್ಸೀನಿಯಸ್ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಮತ್ತು ಹೈಡ್ರೋಜನ್ ಸಯನೈಡ್ ಇದಕ್ಕೆ ಉದಾಹರಣೆಗಳು. ಸಲ್ಫ್ಯೂರಿಕ್ ಆಮ್ಲದ ತಯಾರಿಕೆಯಲ್ಲಿ ಬಳಸಲಾಗುವ ಪ್ಲಾಟಿನಂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಪಟುತ್ವವನ್ನು ಆರ್ಸೆನಿಕ್ ಸಂಯುಕ್ತಗಳು ಹಾಳುಮಾಡುವುವು. ಈ ವಿಷಗಳು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದ ಮೇಲ್ಮೈನಲ್ಲಿ ಅಧಿಶೋಷಿತವಾಗಬಹುದಾಗಿರುವುದರಿಂದ ಪಟುಕೇಂದ್ರಗಳ ಸಂಖ್ಯೆ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಇಲ್ಲವೆ ಅವು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕದೊಡನೆ ರಾಸಾಯನಿಕವಾಗಿ ಸಂಯೋಗವಾಗಬಹುದು.

ಈ ನಂಜುಗಳಿಂದ ಪ್ರಯೋಜನವೂ ಉಂಟು. ಇವುಗಳ ಸಹಾಯದಿಂದ ಕ್ರಿಯೆಯನ್ನು ಒಂದು ಘಟ್ಟದಲ್ಲಿ ನಿಲ್ಲಿಸಬಹುದು.

8·6 ಸ್ವಯಂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ

ರಾಸಾಯನಿಕ ಕ್ರಿಯೆಯಲ್ಲಿ ಉತ್ಪನ್ನವಾದ ವಸ್ತುವೊಂದು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕವಾಗಬಹುದು. ಇದು ಸ್ವಯಂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ (auto catalysis). ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಪರ್ಮ್ಯಾಂಗನೇಟ್ ಮತ್ತು ಆಕ್ಸಾಲಿಕ್ ಆಮ್ಲಗಳ ನಡುವೆ ನಡೆಯುವ ಕ್ರಿಯೆ ಇದಕ್ಕೆ ಉದಾಹರಣೆ. ಬೆಚ್ಚಗಿರುವ ಆಕ್ಸಾಲಿಕಾಮ್ಲ ದ್ರಾವಣಕ್ಕೆ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಪರ್ಮ್ಯಾಂಗನೇಟ್ ದ್ರಾವಣ ಹಾಕಿದರೆ,ಮೊದಲು ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಪರ್ಮ್ಯಾಂಗನೇಟ್ ನಿರ್ವರ್ಣವಾಗಬೇಕಾದರೆ ಸ್ವಲ್ಪಕಾಲ ಬೇಕಾಗುವುದು. ಅನಂತರ ಬೇಗ ಬಣ್ಣ ಹೋಗುತ್ತದೆ. ಕ್ರಿಯೆ ಆರಂಭವಾದ ಮೇಲೆ ಉತ್ಪನ್ನವಾಗುವ ಮ್ಯಾಂಗನಸ್ ಲವಣಗಳು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳಾಗುತ್ತವೆ.

8·7 ಎನ್‌ಜೈಮ್ ಕ್ರಿಯೊವರ್ಧನ

ಎನ್‌ಜೈಮ್‌ಗಳು ಜೀವಿಗಳಿಂದ ಉತ್ಪನ್ನವಾದ ಪ್ರೊಟೀನ್‌ಗಳು. ಅನೇಕ ಜೈವಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲಿ ಇವು ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳು. ಕಲಿಲ ರೂಪದಲ್ಲಿರುವ ಇವುಗಳ ಕ್ರಿಯೆ ವಿಶಿಷ್ಟವಾದುದು. ಒಂದು ಎನ್‌ಜೈಮ್ ಒಂದು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಕ್ರಿಯೆಗೆ ಮಾತ್ರ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ. ಪರಿವರ್ತಕದೊಡನೆ ಎನ್‌ಜೈಮ್ ಮೊದಲು ಒಂದು ಮಧ್ಯವರ್ತಿ ಸಂಯುಕ್ತವನ್ನು ಕೊಡುತ್ತದೆ. ಈ ಸಂಯುಕ್ತದ ವಿಭಜನೆಯಿಂದ ಉತ್ಪನ್ನಗಳು ಬರುತ್ತವೆ.



$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P.$$

($S =$ ಪರಿವರ್ತಕ, $E =$ ಎನ್‌ಜೈಮ್, $P =$ ಫಲಿತ ವಸ್ತು)

ಈ ಸಮೀಕರಣ ಪ್ರಾಯೋಗಿಕಾಂಶಗಳಿಗೆ ಹೊಂದಿಕೊಳ್ಳುತ್ತದೆ. ಸಾರತೆ ಕಡಮೆಯಾಗಿದ್ದಾಗ, ದರ ಪರಿವರ್ತಕದ ಸಾರತೆಗೆ ಅನುಲೋಮವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಆದರೆ ಸಾರತೆ ಅಧಿಕವಾಗಿದ್ದಾಗ, ದರಕ್ಕೆ ಸಾರತೆಯ ಅವಲಂಬನವಿಲ್ಲ. ಆಗ ಕ್ರಿಯೆಯ ವರ್ಗ ಶೂನ್ಯ. ಎನ್‌ಜೈಮ್ ಕ್ರಿಯೆಗಳು ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ತಾಪದಲ್ಲಿ ಜರಗುವುವು. ಅವು ಕ್ರಿಯಾಶೀಲವಾಗಬೇಕಾದರೆ, ಕೆಲವು ವೇಳೆ ಅವುಗಳಿಗೆ ಸಣ್ಣ ಕಣಗಳ ಸಹಾಯ ಆವಶ್ಯಕ. ಇನಾರ್ಗ್ಯಾನಿಕ ಅಯಾನ್‌ಗಳು, ಅಡೆನೊಸಿನ್ ಡೈಫಾಸ್ಫೇಟ್ ಅಥವಾ ಟ್ರೈಫಾಸ್ಫೇಟ್ ಇದಕ್ಕೆ ಉದಾಹರಣೆ. ಇವುಗಳಿಗೆ ಸಹ ಎನ್‌ಜೈಮ್‌ಗಳೆಂದು ಹೆಸರು. ಎನ್‌ಜೈಮ್‌ಗಳ ಪಟುತ್ವ ದ್ರಾವಣದ pH ನಿಂದ ವಿಶೇಷವಾಗಿ ಪ್ರಭಾವಿತವಾಗಿರುವುದು.

ಅನೇಕ ಶಾರೀರಿಕ ಕ್ರಿಯೆಗಳಲ್ಲೂ ಮತ್ತು ಔದ್ಯೋಗಿಕ ಕಿಣ್ವನಗಳಲ್ಲೂ ಎನ್‌ಜೈಮ್‌ಗಳ ಪಾತ್ರ ಪ್ರಮುಖವಾಗಿದೆ. ಕೆಲವು ಎನ್‌ಜೈಮ್‌ಗಳು ಮತ್ತು ಅವುಗಳ ವರ್ಧಿಸುವ ಕ್ರಿಯೆಗಳನ್ನು ಕೆಳಗೆ ಉದಾಹರಣೆಗಾಗಿ ಕೊಟ್ಟಿದೆ.

ಎನ್‌ಜೈಮ್	ಕ್ರಿಯೊವರ್ಧನ ಕ್ರಿಯೆ
ಡಯಸ್ಟೇಸ್	ಸ್ಟಾರ್ಚನ್ನು ಮಾಲ್ಟೋಸ್‌ಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುತ್ತದೆ.
ಇನ್‌ವರ್ಟೇಸ್	ಸೂಕ್ರೋಸನ್ನು ಗ್ಲೂಕೋಸ್ ಮತ್ತು ಲೆವ್ಯೂಲೋಸ್‌ಗಳಿಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುತ್ತದೆ.
ಲ್ಯಾಕ್ಟೇಸ್	ಲ್ಯಾಕ್ಟೋಸನ್ನು ಗ್ಲೂಕೋಸ್ ಮತ್ತು ಗ್ಯಾಲಕ್ಟೋಸ್‌ಗಳಿಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುತ್ತದೆ.
ಮಾಲ್ಟೇಸ್	ಮಾಲ್ಟೋಸನ್ನು ಗ್ಲೂಕೋಸ್‌ಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುತ್ತದೆ.
ಪೆಪ್‌ಸಿನ್	ಸಂಕೀರ್ಣ ಪ್ರೋಟೀನ್‌ಗಳನ್ನು ಸರಳ ಪ್ರೋಟೀನ್‌ಗಳಿಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುತ್ತವೆ.

ಸ್ಟೀಯಪ್ಸಿನ್ ಕೊಬ್ಬನ್ನು ಗ್ಲಿಸರಾಲ್ ಮತ್ತು ಆಮ್ಲಗಳಿಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುತ್ತದೆ.

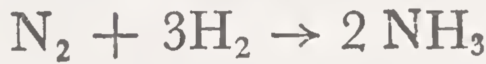
ಟ್ರಿಪ್ಸಿನ್ ಅಮ್ಯೈನೊ ಆಮ್ಲಗಳಿಗೆ ಪ್ರೊಟೀನ್‌ಗಳ ಜಲವಿಶ್ಲೇಷಣ

ಜೈಮೇಸ್ ಗ್ಲೂಕೋಸನ್ನು ಎಥೆನಾಲ್ ಮತ್ತು ಕಾರ್ಬನ್ ಡಯಾಕ್ಸೈಡ್‌ಗೆ ಪರಿವರ್ತಿಸುತ್ತದೆ.

8.8 ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳ ಔದ್ಯೋಗಿಕ ಬಳಕೆ

ಅನೇಕ ಮುಖ್ಯ ಉದ್ಯಮಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕಗಳ ಬಳಕೆಯಿದೆ. ಕೆಲವನ್ನು ಕೆಳಗೆ ಕೊಟ್ಟಿದೆ.

(i) ಅಮೋನಿಯದ ಸಂಶ್ಲೇಷಣೆ:



$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ: ಕಬ್ಬಿಣ; ಉತ್ತೇಜಕ: $Al_2O_3 + K_2O$ ಅಥವಾ ಮಾಲಿಬ್ಡಿನಂ.

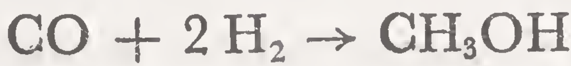
(ii) ವನಸ್ಪತಿ ಎಣ್ಣೆಗಳ ಹೈಡ್ರಾಜನೀಕರಣ



$$R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}R_2 + H_2 \rightarrow R_1CH_2CH_2R_2$$

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ: ನಿಕ್ಕಲ್

(iii) ಮೆಥೆನಾಲ್‌ನ ಸಂಶ್ಲೇಷಣೆ



$$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$$

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ: $ZnO + Cr_2O_3$

(iv) ಜಲಾನಿಲದಿಂದ ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ತಯಾರಿಕೆ



$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ: Fe_2O_3

(v) ಅಮೋನಿಯದಿಂದ ನೈಟ್ರಿಕಾಮ್ಲದ ತಯಾರಿಕೆ



$$4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O$$

ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ: ಪ್ಲಾಟಿನಂ ತಂತಿಬಲೆ; ಫೆರಿಕ್ ಮತ್ತು ಬಿಸ್ಮತ್ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ಗಳು.

(vi) ಸಲ್ಫ್ಯೂರಿಕ್ ಆಮ್ಲದ ತಯಾರಿಕೆ



$$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3 \xrightarrow{2\,H_2O} 2\,H_2SO_4$$

ಸಲ್ಫರ್ ಡೈ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಉತ್ಕರ್ಷಣಕ್ಕೆ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ: ಪ್ಲಾಟಿನೀಕೃತ ಕಲ್ನಾರು ಅಥವಾ ವೆನೇಡಿಯಂ ಪೆಂಟಾಕ್ಸೈಡ್.

(vii) ಹೈಡ್ರೊಕಾರ್ಬನ್‌ಗಳ ತಯಾರಿಕೆ—(ಫಿಷರ್-ಟ್ರಾಪ್ಷ್ ವಿಧಾನ) ಕಲ್ಲಿದ್ದಲು, ಕಾರ್ಬನ್ ಮಾನಾಕ್ಸೈಡ್, ಮೀಥೇನ್ ಮುಂತಾದುವು ಮತ್ತು ಹೈಡ್ರೊಜನ್ ಇವುಗಳಿಂದ ದ್ರವ ಇಂಧನಗಳ ತಯಾರಿಕೆ—ಕೋಬಾಲ್ಟ್ ಅಥವಾ ಕಬ್ಬಿಣ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ.

(viii) ಎಥೆನಾಲ್‌ನ ತಯಾರಿಕೆ—ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ: ಜೈಮೇಸ್.

ಅಧ್ಯಾಯ 9

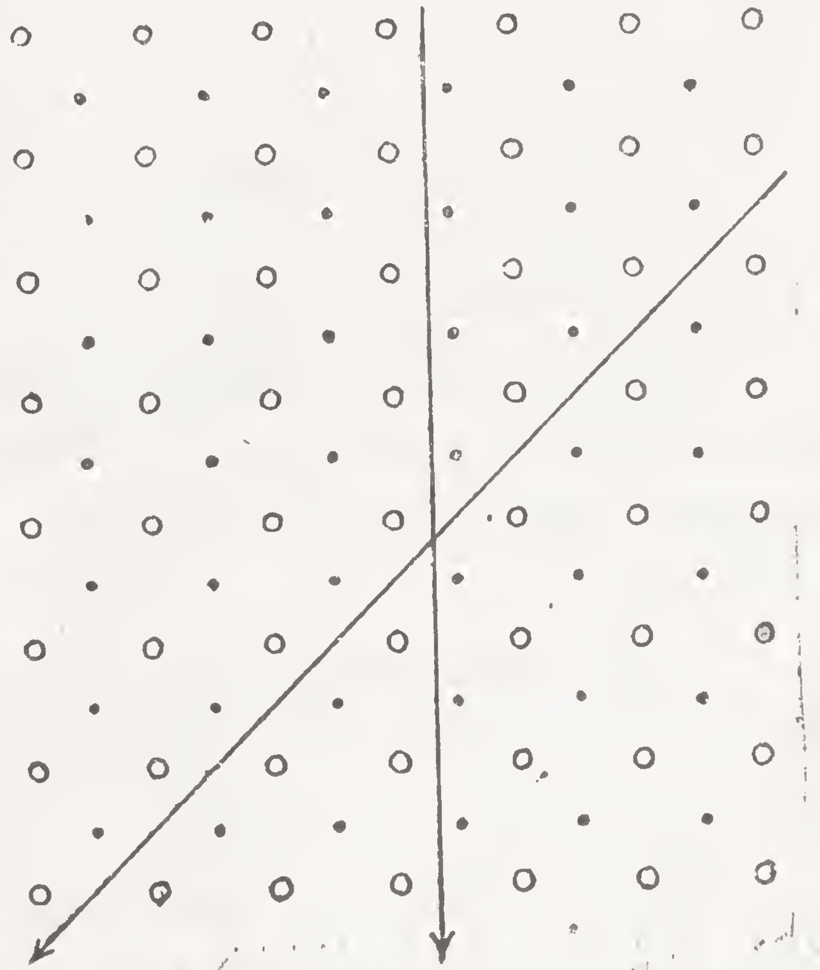
ಸ್ಫಟಿಕವಿಜ್ಞಾನ

9.1

ನಿರ್ದಿಷ್ಟವಾದ ಆಕಾರ, ಬಲ ಮತ್ತು ದೃಢತೆ (rigidity) ಘನವಸ್ತುಗಳ ವಿಶಿಷ್ಟವಾದ ಗುಣಗಳು. ತಾಪ ಮತ್ತು ಒತ್ತಡಗಳು ಘನವಸ್ತುವಿನ ಗಾತ್ರವನ್ನು ಬಹಳ ಸ್ವಲ್ಪವಾಗಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಮಾಡುವುವು. ಬಹುಮಟ್ಟಿಗೆ ನಿಜವಾದ ಘನ ಸ್ಥಿತಿ ಯಾವಾಗಲೂ ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಸ್ಫಟಿಕ ರೂಪದೊಡನೆ ಕೂಡಿರುತ್ತದೆ. ಅಂದರೆ ಆ ವಸ್ತುವಿನಲ್ಲಿ ಪರಮಾಣು ಅಥವಾ ಅಣುಗಳ ಜೋಡಣೆ ಕ್ರಮಬದ್ಧವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಈ ಕಣಗಳು ಚಲಿಸದೆ, ಒಂದು ಕೇಂದ್ರದಲ್ಲಿ ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುವು. ಆ ಕೇಂದ್ರದ ಮೇಲೆ ಕಂಪನವಿರಬಹುದು. ಈ ಕಣ ಅಥವಾ ಘಟಕಗಳ (units) ನಡುವೆ ಪ್ರಬಲವಾದ ಆಕರ್ಷಕ ಶಕ್ತಿಯಿರುವುದು. ಗಾಜು, ರಬ್ಬರ್ ಮುಂತಾದ ಅಸ್ಫಟಿಕ (amorphous) ಪದಾರ್ಥಗಳು ಘನ ಮತ್ತು ದ್ರವಸ್ಥಿತಿಗಳಿಗೆ ಮಧ್ಯಸ್ಥವಾದುವು. ಇವುಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಮಬದ್ಧವಾದ ಅಂತರ್ರಚನೆಯಿರಬಹುದು, ಆದರೆ ಅದು ಭಾಗಶಃ ಮಾತ್ರ. ಸ್ಫಟಿಕ ವಸ್ತುಗಳಿಗೆ ನಿರ್ದಿಷ್ಟವಾದ ದ್ರವನ ಬಿಂದುವುಂಟು. ಆದರೆ ಅಸ್ಫಟಿಕ ವಸ್ತುಗಳಿಗೆ ನಿರ್ದಿಷ್ಟವಾದ ದ್ರವನ ಬಿಂದುವಿಲ್ಲ. ಗಾಜನ್ನು ಕಾಯಿಸಿದಾಗ, ಅದು ಒಂದು ನಿರ್ದಿಷ್ಟತಾಪದಲ್ಲಿ ದ್ರವರೂಪಕ್ಕೆ ಪರಿವರ್ತನೆಯಾಗುವುದಿಲ್ಲ. ಆದರೆ ಅದನ್ನು ಕಾಯಿಸಿದಾಗ ದ್ರವಗಳಂತೆ ಹರಿಯಲು ಆರಂಭಿಸುವುದು. ಗಾಜು ಎಲ್ಲ ತಾಪಗಳಲ್ಲೂ ದ್ರವವಾಗಿರುತ್ತದೆಯೆನ್ನಬಹುದು. ಕ್ರಮಬದ್ಧವಾದ ಹೊರಾಕೃತಿ ಮತ್ತು ಒಳರಚನೆ ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ವೈಶಿಷ್ಟ್ಯ. ಸ್ಫಟಿಕಾಕೃತಿಯುಳ್ಳ ವಸ್ತುಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ನಿಜವಾದ ಘನವಸ್ತುಗಳೆನ್ನಬಹುದು.

ಸ್ಫಟಿಕಗಳಲ್ಲಿ ಅಣುಗಳ ಇಲ್ಲವೆ ಅಯಾನ್‌ಗಳ ಕ್ರಮಬದ್ಧವಾದ ಜೋಡಣೆಯಿದ್ದು ಈ ಜೋಡಣೆ ಅಥವಾ ವಿನ್ಯಾಸ ಮೂರು ವಿಮಿತಿಗಳಲ್ಲೂ (dimensions) ಪುನರಾವರ್ತಿತವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಘನಾಕೃತಿಯನ್ನು (cube) ಬಿಟ್ಟು, ಉಳಿದ ಎಲ್ಲ ಸ್ಫಟಿಕಗಳಲ್ಲೂ ಕೆಲವು ಗುಣಗಳು ದಿಕ್‌ಪ್ರಧಾನವಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ವಿದ್ಯುದ್ವಾಹಕತ್ವ, ಯಾಂತ್ರಿಕ ಬಲ, ವಕ್ರೀಭವನಾಂಕ—ಮೊದಲಾದ ಗುಣಗಳು ಬೇರೆ ಬೇರೆ ದಿಕ್ಕುಗಳಲ್ಲಿ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ಆಗಿರುತ್ತವೆ. ಇವಕ್ಕೆ ಅಸಮಾನತೆ (anisotropy) ಎಂದು ಹೆಸರು. ದ್ರವಗಳು ಮತ್ತು ಅಸ್ಫಟಿಕಗಳಲ್ಲಿ ಈ ಗುಣಗಳು ಎಲ್ಲ ದಿಕ್ಕುಗಳಲ್ಲೂ ಸಮಾನ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿರುತ್ತವೆ. ಬೆಳಕಿನ ವೇಗ ಅದನ್ನು ಅಳೆಯುವ ದಿಕ್ಕನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದು. ಸ್ಫಟಿಕದ ಮೂಲಕ ಬೆಳಕು ಹಾಯ್ದರೆ, ಬೆಳಕು ಇಬ್ಭಾಗವಾಗಿ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ದಿಕ್ಕುಗಳಲ್ಲಿ ಬೇರೆ ಬೇರೆ ವೇಗದಿಂದ ಚಲಿಸುತ್ತದೆ. ಇದಕ್ಕೆ ದ್ವಿವಕ್ರೀಭವನವೆಂದು ಹೆಸರು (double refraction).

ಸ್ಫಟಿಕಗಳಲ್ಲಿ ಗುಣಗಳು ದಿಕ್ಪ್ರಧಾನವಾಗಿರುವುದಕ್ಕೆ ಅವುಗಳಲ್ಲಿರುವ ಅಣುಗಳ ಕ್ರಮಬದ್ಧವಾದ ಜೋಡಣೆ ಕಾರಣ.

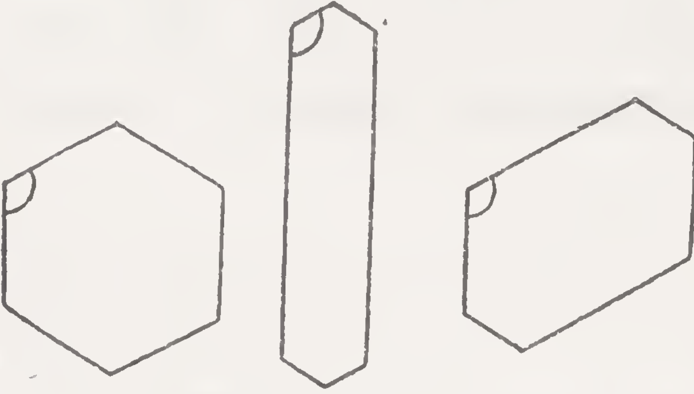

ಚಿತ್ರ 9.1

ಚಿತ್ರ 9.1 ರಲ್ಲಿ ಎರಡು ಅಣುಗಳು ಕೂಡಿರುವ ರಚನೆಯೊಂದನ್ನು ತೋರಿಸಿದೆ. ನೇರ ರೇಖೆ ಮತ್ತು ಬಾಗಿದ ರೇಖೆಗಳ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ ಗುಣಗಳನ್ನು ಅಳೆದರೆ ಅವುಗಳು ಭಿನ್ನವಾಗಿರುವುವು. ನೇರ ರೇಖೆಯ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿ, ಪ್ರತಿ ಸಾಲಿನಲ್ಲೂ ಒಂದೇ ಬಗೆಯ ಅಣುಗಳಿವೆ. ಬಾಗಿದ ರೇಖೆಯ ದಿಕ್ಕಿನಲ್ಲಿರುವ ಸಾಲುಗಳಲ್ಲಿ ಎರಡೂ ಬಗೆಯ ಅಣುಗಳು ಇರುವುದು ಚಿತ್ರದಿಂದ ಸ್ಪಷ್ಟವಾಗಿದೆ. ದ್ರವಗಳು, ಮತ್ತು ಅನಿಲಗಳಲ್ಲಿ ನಿರ್ದಿಷ್ಟವಾದ ರಚನೆಯಿಲ್ಲದೆ, ಅಣುಗಳು ಯದ್ವಾತದ್ವಾ ಇರುವುದರಿಂದ, ಎಲ್ಲ ದಿಕ್ಕುಗಳೂ ಸಮಾನವಾಗಿದ್ದು ಗುಣಗಳೂ ಸಮಾನವಾಗಿರುತ್ತವೆ.

ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ಮೇಲ್ಮೈಗಳು ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಸಮತಲಗಳಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಇವುಗಳಿಗೆ

ಸ್ಫಟಿಕ ಮುಖಗಳೆಂದು ಹೆಸರು. ಎರಡು ಮುಖಗಳು ಸಂಧಿಸುವ ಜಾಗ ಅಂಚು. ಈ ಸಂಧಿಸುವ ಮುಖಗಳ ಲಂಬರೇಖೆಗಳ ನಡುವಿನ ಕೋನಕ್ಕೆ ಅಂತರಮುಖಕೋನ (interfacial angle) ಎಂದು ಹೆಸರು. ಪ್ರಹಾರದಿಂದ ಸ್ಫಟಿಕಗಳು ಕೆಲವು ಸಮತಲ ಗಳಲ್ಲಿ ಸೀಳುವುವು. ಈ ಸಮತಲಗಳು ಸ್ಫಟಿಕಮುಖಗಳಿಗೆ ಸಮಾಂತರವಾಗಿರುವುವು. ಇವಕ್ಕೆ ಸೀಳಿಕೆ ಸಮತಲಗಳು (cleavage planes) ಎಂದು ಹೆಸರು.

ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ಅಧ್ಯಯನದಲ್ಲಿ ಅವುಗಳ ಹೊರ ಆಕಾರ ಮತ್ತು ಒಳರಚನೆ ಎರಡೂ ಮುಖ್ಯ. ಹೊರ ರಚನೆ ಮುಖ್ಯವಾದ ಗುಣವಲ್ಲ. ಸ್ಫಟಿಕ ಬೆಳೆಯುವ ಸನ್ನಿವೇಶ ಅಥವಾ ಸಂದರ್ಭಕ್ಕನುಗುಣವಾಗಿ ಹೊರ ಆಕಾರದಲ್ಲಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಉಂಟಾಗಬಹುದು. ಆದರೆ ಅಂತರಮುಖ ಕೋನ ಯಾವಾಗಲೂ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಾಗುವುದಿಲ್ಲ.



ಚಿತ್ರ 9.2 : ಸ್ಫಟಿಕದ ಹೊರ ರೂಪ

ಚಿತ್ರ 9.2 ರಲ್ಲಿ ಕಾಣುವಂತೆ ಹೊರ ಆಕಾರದಲ್ಲಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಿದ್ದರೂ ಕೋನ ಸಮಾನವಾಗಿವೆ. ಸ್ಫಟಿಕದ ಆಕೃತಿಗಳ ಮತ್ತು ಗುಣಗಳ ಅಧ್ಯಯನಕ್ಕೆ ಸ್ಫಟಿಕವಿಜ್ಞಾನ ಎಂದು ಹೆಸರು.

9.2 ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ಸಮಾಂಗತೆ

ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ಇನ್ನೊಂದು ಗುಣವೆಂದರೆ ಅವುಗಳಲ್ಲಿ ಕಂಡುಬರುವ ಸಮಾಂಗತೆ (symmetry). ಒಂದು ವಸ್ತುವಿನ ಎಲ್ಲ ಸ್ಫಟಿಕಗಳಲ್ಲೂ ಒಂದೇ ತೆರನಾದ ಸಮಾಂಗತೆ ಇರುವುದು. ಅನೇಕ ಬಗೆಯ ಸಮಾಂಗತೆಗಳುಂಟು. ಮುಖ್ಯವಾದ ಮೂರನ್ನು ಕೆಳಗೆ ವಿವರಿಸಲಾಗಿದೆ.

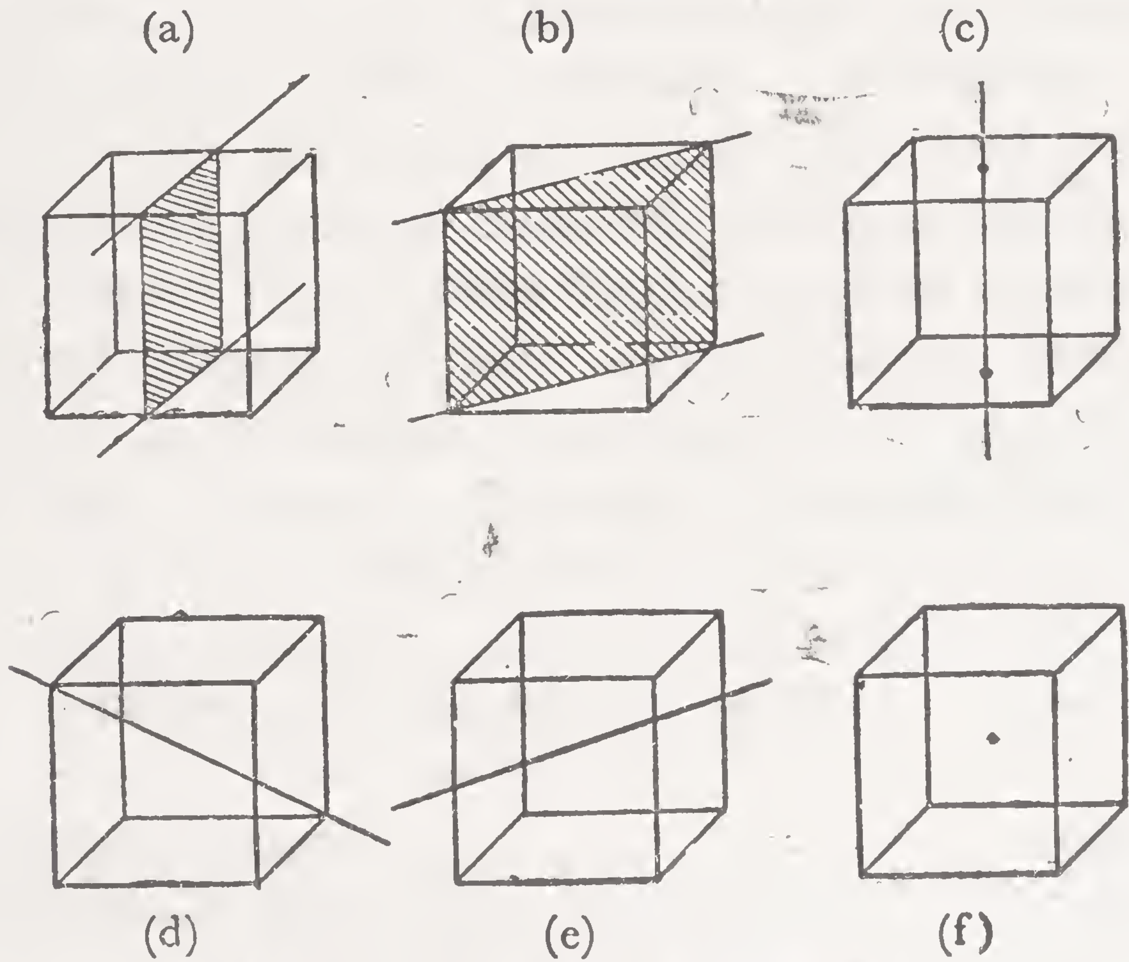
ಸಮಾಂಗತೆಯ ಕೇಂದ್ರ (centre of symmetry): ಇದೊಂದು ಬಿಂದು. ಈ ಬಿಂದುವಿನ ಮೂಲಕ ರೇಖೆಯನ್ನು ಎಳೆದರೆ, ಈ ರೇಖೆ ಎರಡು ಕಡೆಯಲ್ಲೂ ಸ್ಫಟಿಕದ ಮುಖವನ್ನು ಇಬ್ಭಾಗವಾಗಿ ಛೇದಿಸುವುದು.

ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಕ್ಷ (axis of symmetry): ಇದೊಂದು ಕಾಲ್ಪನಿಕ ರೇಖೆ. ಈ ರೇಖೆಯ ಮೇಲೆ ಸ್ಫಟಿಕವನ್ನು ತಿರುಗಿಸಿದರೆ, ಈ ಭ್ರಮಣದಲ್ಲಿ ಒಂದೇ ವಿಧ ವಾದ ರೂಪ ಅನೇಕಬಾರಿ ಕಾಣುವುದು. ಮೊದಲಿನ ಆಕೃತಿ ಅಥವಾ ರೂಪ 180° ತಿರುಗಿಸಿದಾಗ ಮತ್ತೆ ಕಂಡುಬಂದರೆ, ದ್ವಿಗುಣ ಸಮಾಂಗತೆ ಎಂದು ಹೆಸರು. (two-fold symmetry). ಪ್ರತಿ 120°ಯಲ್ಲಿ ಕಂಡುಬಂದರೆ ತ್ರಿಗುಣಸಮಾಂಗತೆ, 90°ಯಲ್ಲಿ

ಆದರೆ ಚತುರ್ಗುಣ ಸಮಾಂಗತೆ, 60° ನಲ್ಲಿ ಆದರೆ ಷಡ್ಗುಣ ಸಮಾಂಗತೆ. ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಕ್ಷ ಯಾವಾಗಲೂ ಸ್ಫಟಿಕಮುಖಕ್ಕೆ ಲಂಬವಾಗಿಯೂ ಅಂಚಿಗೆ ಸಮಾಂತರವಾಗಿಯೂ ಇರುವುದು.

ಸಮಾಂಗತೆಯ ಸಮತಲ (plane of symmetry) : ಇದೊಂದು ಕಾಲ್ಪನಿಕ ಸಮತಲ. ಇದು ಸ್ಫಟಿಕವನ್ನು ಪ್ರತಿಬಿಂಬಗಳಂತಿರುವ ಎರಡು ಭಾಗಗಳಾಗಿ ಛೇದಿಸುವುದು.

ಸಮತಲ, ಅಕ್ಷ ಮತ್ತು ಕೇಂದ್ರ ಸಮಾಂಗತೆಗಳ ಬಗೆಗಳಿಗೆ ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಂಶಗಳು (elements of symmetry) ಎಂದು ಹೆಸರು. ಅನೇಕ ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಕ್ಷಗಳು ಮತ್ತು ಸಮತಲಗಳಿರಬಹುದು. ಆದರೆ ಒಂದಕ್ಕಿಂತ ಹೆಚ್ಚು ಸಮಾಂಗತಾ ಕೇಂದ್ರವಿರಲು ಸಾಧ್ಯವಿಲ್ಲ. ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಂಶಗಳು ವಸ್ತುನಿಷ್ಠವಾದುವು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಸ್ಫಟಿಕದಲ್ಲಿ 23 ಸಮಾಂಗತಾಂಶಗಳಿವೆ. ತಾಮ್ರದ ಸಲ್ಫೇಟ್ ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ಸ್ಫಟಿಕದಲ್ಲಿ ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಂಶಗಳಿಲ್ಲ. ಇದು ತೀರಾ ಅಸಮಾಂಗವಾದುದು.



ಚಿತ್ರ 9.3 : ಘನಾಕೃತಿಯ ಸಮಾಂಗತಾಂಶಗಳು

ಘನಾಕೃತಿ ಸ್ಫಟಿಕದ ಉದಾಹರಣೆಯೊಡನೆ ಸಮಾಂಗತಾಂಶಗಳನ್ನು ವಿವರಿಸಬಹುದು. ಚಿತ್ರ 9.3 (a) ನಲ್ಲಿ ಪರಸ್ಪರ ಲಂಬವಾಗಿರುವ ಮೂರು ಸಮಚತುರಸ್ರ

ಸಮಾಂಗ ಸಮತಲಗಳಿವೆ. (b) ನಲ್ಲಿ ಕರ್ಣ (diagonal) ಸಮತಲವಿದೆ. ಇವು ಒಟ್ಟು ಆರು. (c) ಚತುರ್ಗುಣ ಸಮಾಂಗಾಕ್ಷ—ಇವು ಒಟ್ಟು ಮೂರು. (d) ತ್ರಿಗುಣಾಕ್ಷ—ಇವು ಒಟ್ಟು ನಾಲ್ಕು. (e) ದ್ವಿಗುಣಾಕ್ಷ—ಇವು ಒಟ್ಟು ಆರು. (f) ಸಮಾಂಗತಾ ಕೇಂದ್ರ—ಇದು ಕೇವಲ ಒಂದು ಮಾತ್ರ. ಈ ರೀತಿಯಾಗಿ ಒಟ್ಟು 23 ಸಮಾಂಗತಾಂಶಗಳಿವೆ.

9.3 ಸ್ಫಟಿಕ ಮಂಡಲಗಳು

230 ಸ್ಫಟಿಕಾಕೃತಿಗಳು ಗಮನಕ್ಕೆ ಬಂದಿರುತ್ತವೆ. ಸಮಾಂಗತೆಯ ಆಧಾರದಮೇಲೆ ಈ 230 ಸ್ಫಟಿಕಾಕೃತಿಗಳನ್ನು 32 ಬಗೆಗಳಾಗಿ ವಿಂಗಡಿಸಬಹುದು. ಸ್ಫಟಿಕ ಮುಖಗಳ ಜಾಗದಲ್ಲಿ ಅಕ್ಷಗಳನ್ನಿಟ್ಟುಕೊಂಡು, ಈ 32 ಬಗೆಗಳನ್ನು 7 ಸ್ಫಟಿಕ ಮಂಡಲಗಳಲ್ಲಿ ಅಳವಡಿಸಬಹುದು (crystal systems). ಒಂದೇ ಬಗೆಯ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ ಸ್ಫಟಿಕಗಳಲ್ಲಿ ಆಕೃತಿ, ಗಾತ್ರ, ಸಮಾಂಗತೆ ಅಂಶಗಳು ಇತ್ಯಾದಿಗಳಲ್ಲಿ ಭಿನ್ನತೆ ಇರಬಹುದು. ಆದರೆ ಅವುಗಳ ಅಕ್ಷಾನುಪಾತ (axial ratio) ಮತ್ತು ಅಕ್ಷಕೋನ (axial angle) ಇವು ಸಮಾನವಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಕೇವಲ ಹೊರ ಆಕಾರದಿಂದ, ಸ್ಫಟಿಕ ಯಾವ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದೆಂದು ಹೇಳುವುದು ಕಷ್ಟ. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಘನಾಕೃತಿ ಮಂಡಲಕ್ಕೆ ಸೇರಿದ್ದು ಮತ್ತು ಸಾಮಾನ್ಯವಾಗಿ ಘನಾಕೃತಿಯಲ್ಲಿ ಸ್ಫಟಿಕೀಕರಿಸುವುದು. ಆದರೆ ಯೂರಿಯ ದ್ರಾವಣದಿಂದ ಸ್ಫಟಿಕೀಕರಿಸಿದರೆ, ಅಷ್ಟಮುಖಿ ಸ್ಫಟಿಕಗಳು ಬರುವುವು. ಅಷ್ಟಮುಖಿಯೂ ಘನಾಕೃತಿಯ ವಿನ್ಯಾಸವೆ. ಘನಾಕೃತಿಯ 111 ಸಮತಲಗಳು ಅಧಿಕವಾಗಿ ಬೆಳೆದರೆ, ಅಷ್ಟಮುಖಿಯಾಗುವುದು. ಬಾಹ್ಯಾಕೃತಿ ಬೆಳವಣಿಗೆಯ ವಿಧಾನವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುತ್ತದೆ. ಒಂದು ಅಕ್ಷದಲ್ಲೆ ಅಧಿಕವಾಗಿ ಬೆಳವಣಿಗೆಯಾದರೆ, ಎಲ್ಲ ಸ್ಫಟಿಕಗಳೂ ಸೂಜಿಯಂತೆ ಕಾಣುತ್ತವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಸ್ಫಟಿಕ ವಿನ್ಯಾಸವನ್ನು ಅಕ್ಷಕೋನಗಳ ಅಳತೆ ಮತ್ತು ಮುಖಗಳ ಪರೀಕ್ಷೆಯಿಂದ ನಿರ್ಣಯಿಸಬೇಕು.

ಮಂಡಲ	ಅಕ್ಷಗಳು	ಅಕ್ಷಕೋನ	ಉದಾಹರಣೆ
1 ಘನಾಕೃತಿ cubic	$a = b = c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್, ವಜ್ರ, ಸತುವಿನ ಸಲ್ಫೈಡ್
2 ಟೆಟ್ರಾಗೊನಲ್ tetragonal	$a=b ; c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	ಸ್ಟ್ಯಾನಸ್ ಆಕ್ಸೈಡ್, ಟೈಟೇನಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್ ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಫೆರ್ರೊಸಯನೈಡ್

ಮಂಡಲ	ಅಕ್ಷಗಳು	ಅಕ್ಷಕೋನ	ಉದಾಹರಣೆ
3 ಆರ್ಥೊರಾಂಭಿಕ್ orthorhombic	$a; b; c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ನೈಟ್ರೇಟ್, ಬೇರಿಯಂ ಸಲ್ಫೇಟ್, ರಾಂಬಿಕ್ ಗಂಧಕ
4 ಹೆಕ್ಸಾಗೊನಲ್ hexagonal	$a=b; c$	$\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	ಬೆಣಚುಕಲ್ಲು (SiO_2), ಗ್ರಾಫೈಟ್, ಸತುವು
5 ರಾಂಬೊಹೀಡ್ರಲ್ rhombohedral ಅಥವಾ trigonal (ಟ್ರೈಗೊನಲ್)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$	ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೊನೇಟ್ (ಕ್ಯಾಲ್ಸೈಟ್), ಸೋಡಿಯಂ ನೈಟ್ರೇಟ್, ಮಂಜುಗಡ್ಡೆ
6 ಸೂಜಿ monoclinic	$a; b; c$	$\alpha=\beta=90°$ $\gamma\neq 90°$	ಜಿಪ್ಸಂ, ಬೋರ್ಯಾಕ್ಸ್, ಸೂಜಿ ಗಂಧಕ
7 ಟ್ರೈಕ್ಲಿನಿಕ್ triclinic	$a; b; c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$ $\neq 90°$	ತಾಮ್ರದ ಸಲ್ಫೇಟ್, ಪೊಟ್ಯಾಸಿಯಂ ಡೈಕ್ರೊಮೇಟ್

ಏಳು ಬಗೆಯ ಮಂಡಲಗಳ ಲಕ್ಷಣಗಳನ್ನು ಮೇಲಿನ ಪಟ್ಟಿಯಲ್ಲಿ ಕೊಟ್ಟಿದೆ. ಅಕ್ಷಗಳ ಮೇಲೆ ಮುಖಗಳ ಛೇದಗಳನ್ನು $a,b,c,$ ಎಂಬುದಾಗಿಯೂ ಅಕ್ಷಕೋನಗಳನ್ನು α,β,γ ಎಂಬುದಾಗಿಯೂ ಸೂಚಿಸಿದೆ.

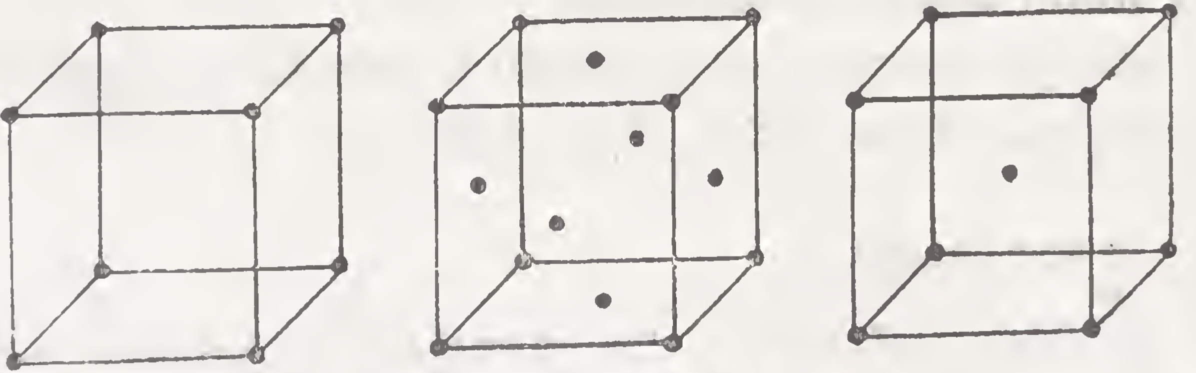
ಘನಾಕೃತಿ ಮಂಡಲದಲ್ಲಿ ಅಕ್ಷಕೋನಗಳು ಲಂಬಕೋನಗಳು. ಅಕ್ಷಛೇದಗಳು ಸಮ. ಇಲ್ಲಿ ಗರಿಷ್ಠ ಸಮಾಂಗತೆಯನ್ನು ನೋಡುತ್ತೇವೆ.

9.4 ಸ್ಫಟಿಕ ಜಾಲಕ

ಸ್ಫಟಿಕವನ್ನು ಅನೇಕ ಸಣ್ಣ ಸಣ್ಣ ಸಮಾಕೃತಿಯ ಸ್ಫಟಿಕಗಳಾಗಿ ಒಡೆಯಬಹುದು. ಇದರಿಂದ ಸ್ಫಟಿಕ ಅನೇಕ ಸಣ್ಣ ಸಣ್ಣ ಘಟಕಗಳಿಂದ ಕೂಡಿದೆ ಎಂದು ಕಂಡುಬರುತ್ತದೆ. ಇಂಥ ಅತ್ಯಂತ ಸಣ್ಣದಾದ ಘಟಕಕ್ಕೆ ಘಟಕಕೋಶ (unit cell) ಎಂದು ಹೆಸರು. ಘಟಕದ ಅಂಚುಗಳ ಮೇಲೆ ಇಂಥ ಘಟಕಗಳೆ ಪುನರಾವರ್ತನೆಯಾದರೆ ದೊಡ್ಡ

ಸ್ಫಟಿಕ ಏರ್ಪಡುವುದು. ಘಟಕಗಳ ಸ್ಥಾನದಲ್ಲಿ ಬಿಂದುಗಳನ್ನಿಟ್ಟರೆ ಜಾಲಕ ರಚನೆ(lattice) ಕಂಡುಬರುವುದು. ಕ್ರಮಬದ್ಧವಾದ ಬಿಂದುಗಳ ಜೋಡಣೆಗೆ ಜಾಲಕವೆಂದು ಹೆಸರು. ಒಂದು ಜಾಲಕದಲ್ಲಿ ಎಲ್ಲ ಬಿಂದುಗಳ ಸುತ್ತುಮುತ್ತಲಿನ ಸನ್ನಿವೇಶವೂ ಒಂದೇ ರೀತಿಯಾಗಿರುವುದು. ಉದಾಹರಣೆಗೆ ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಕಾರ್ಬೊನೇಟ್‌ನ ಅಂತರಾಳ ಜಾಲಕದಲ್ಲಿ (space latttice), ಕ್ಯಾಲ್ಸಿಯಂ ಪರಮಾಣುವನ್ನು ಅಥವಾ ಅಯಾನನ್ನು ಸೂಚಿಸುವ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಬಿಂದುವಿಗೂ ಕಾರ್ಬನ್,ಆಕ್ಸಿಜನ್ ಮತ್ತು ಇತರ ಕಾಲ್ಸಿಯಂ ಪರಮಾಣುಗಳನ್ನೊಳಗೊಂಡ ಒಂದೇ ರೀತಿಯಾದ ಸನ್ನಿವೇಶವೆ ಇರುತ್ತದೆ. ಮೂರು ವಿಮಿತಿಗಳುಳ್ಳ ಅಂತರಾಳ ಜಾಲಕದಲ್ಲಿ, ಘಟಕ ಕೋಶದ ಪುನರಾವರ್ತನೆಯಿರುತ್ತದೆ. ಸ್ಫಟಿಕದ ಹೊರ ಆಕಾರವನ್ನು ಘಟಕಕೋಶದ ಆಕಾರ ಮತ್ತು ಗಾತ್ರಗಳಿಂದ ನಿರ್ಧರಿಸಲಾಗುತ್ತದೆ.

ಜ್ಯಾಮಿತಿಯ ಆಧಾರದ ಮೇಲೆ,14 ಮಾದರಿ ಜಾಲಕಗಳು ಮಾತ್ರ ಸಾಧ್ಯವೆಂದು ಬ್ರೆವೈಸ್ (1848) ತೋರಿಸಿದನು. ಅಂದರೆ ಸಮಾನ ಬಿಂದುಗಳನ್ನು ತ್ರಿವಿಮಿತಿ ಅಂತರಾಳದಲ್ಲಿ 14 ರೀತಿಗಳಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಕ್ರಮಬದ್ಧವಾಗಿ ಜೋಡಿಸಬಹುದು. ಘನಾಕೃತಿಯ ಸ್ಫಟಿಕಗಳು ಮೂರು ವಿಧವಾದ ಜಾಲಕಗಳಿಂದ ರಚನೆಗೊಂಡಿವೆ. ಅವು ಯಾವುವೆಂದರೆ (i) ಸಾಧಾರಣ ಘನ (simple cube) (ii) ಮುಖ ಮಧ್ಯ ಘನ (face-centred cube) ಮತ್ತು (iii) ಕಾಯ ಮಧ್ಯ ಘನ (body-centred cube) ಎಂಬುವು. ಈ ಜಾಲಕಗಳಿಗೆ ಅನುಗುಣವಾದ ಘಟಕ ಕೋಶಗಳನ್ನು ಚಿತ್ರ 9.4 ರಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿವೆ. ಈ ಘಟಕ ಕೋಶಗಳು ಮೂರು ವಿಮಿತಿಗಳಲ್ಲೂ ಪುನರಾವರ್ತನೆಗೊಂಡರೆ ಸ್ಫಟಿಕ ಜಾಲಕ ಏರ್ಪಡುವುದು. ಸಾಧಾರಣ ಘನದಲ್ಲಿ, ಏಕಕ ಘನಾಕೃತಿಯ ಮೂಲೆಗಳಲ್ಲಿ ಮಾತ್ರ ಬಿಂದುಗಳಿವೆ. ಮುಖ ಮಧ್ಯ ಘನದಲ್ಲಿ ಇವುಗಳ ಜೊತೆಗೆ, ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಮುಖದ ಮಧ್ಯದಲ್ಲೂ ಒಂದು ಬಿಂದು ಇರುತ್ತದೆ. ಕಾಯ ಮಧ್ಯ ಘನದಲ್ಲಿ, ಮೂಲೆಗಳ ಜೊತೆಗೆ ಘಟಕದ ಮಧ್ಯದಲ್ಲೂ ಒಂದು ಬಿಂದು ಇರುವುದು.



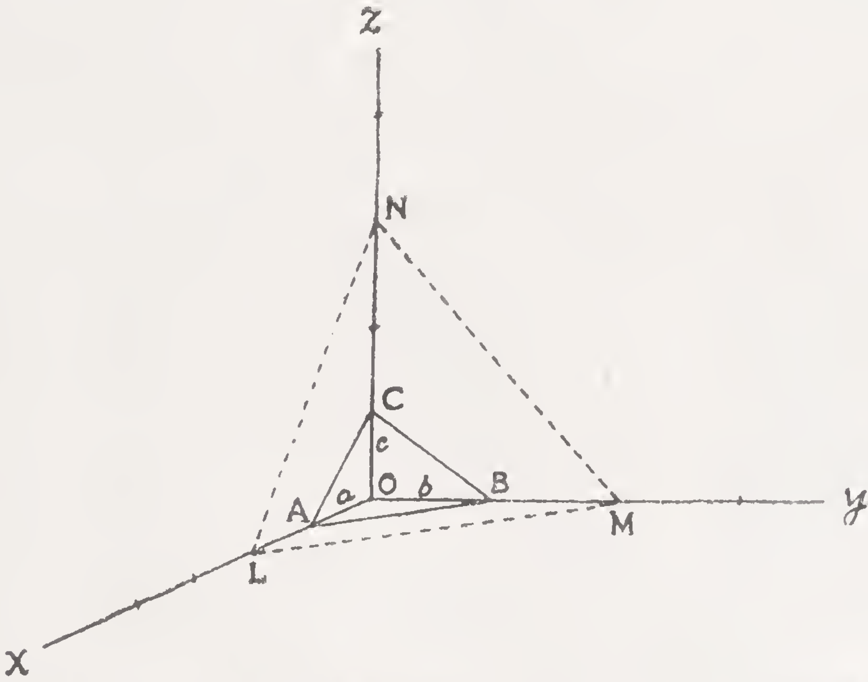
ಚಿತ್ರ 9.4 : ಘನಾಕೃತಿ ಜಾಲಕಗಳು

9.5 ಜಾಲಕ ಸಮತಲಗಳು

ಅಂತರಾಳ ಜಾಲಕದ ಬಿಂದುಗಳನ್ನು ಸಮಾನ ದೂರವಿರುವ ಸಮಾಂತರ (parallel) ಸಮತಲಗಳಲ್ಲಿ ಜೋಡಿಸಬಹುದು. ಇವುಗಳಿಗೆ ಜಾಲಕ ಸಮತಲಗಳೆಂದು

(planes) ಹೆಸರು. ಸ್ಫಟಿಕ ಬಾಹ್ಯ ಮುಖಗಳು ಈ ಜಾಲಕ ಸಮತಲಗಳಿಗೆ ಸಮಾಂತರವಾಗಿರುತ್ತವೆ. ಅತ್ಯಧಿಕ ಬಿಂದುಗಳನ್ನೊಳಗೊಂಡ ಸಮತಲಗಳಿಗೆ ಸಂಬಂಧಿಸಿದ ಮುಖಗಳು ಮುಖ್ಯವಾದುವು. ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ವಿಧಾನಗಳ ಬಳಕೆಗೆ ಮೊದಲು, ಸ್ಫಟಿಕ ರಚನೆ ಮತ್ತು ವಿನ್ಯಾಸಗಳ ಬಗ್ಗೆ ಸ್ಫಟಿಕದ ಹೊರಮುಖಗಳ ನಡುವಿನ ಕೋನಗಳ ಅಳತೆಯಿಂದ ಮಾತ್ರ ಮಾಹಿತಿ ಸಿಗುತ್ತಿತ್ತು.

ಜಾಲಕ ಸಮತಲಗಳನ್ನು ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳಿಂದ (Miller indices) ಗುರುತಿಸಬಹುದು.



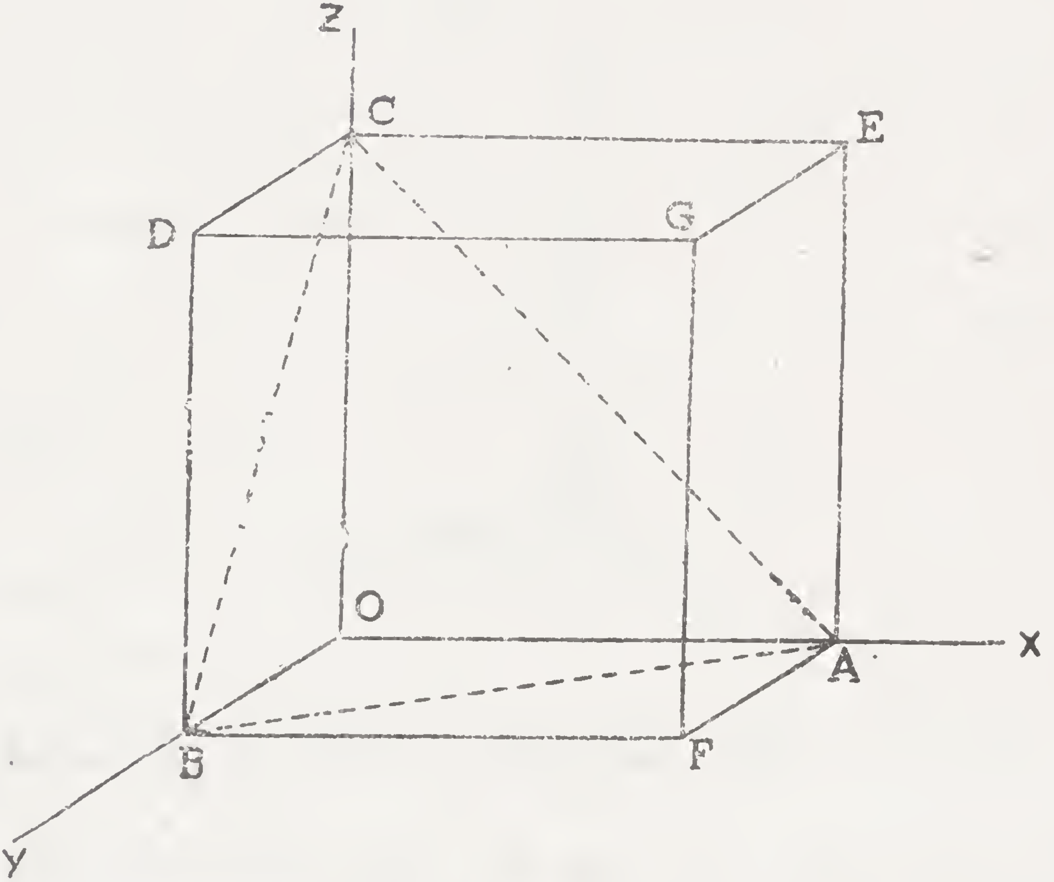
ಚಿತ್ರ 9.5 : ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳಿಂದ ಸಮತಲಗಳನ್ನು ಗುರುತಿಸುವಿಕೆ

OX, *OY* ಮತ್ತು *OZ* ಎಂಬ ಅಕ್ಷಗಳಿಂದ ಸೂಚಿತವಾಗಿರುವ ಸ್ಫಟಿಕ ಜಾಲಕ ಒಂದನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಳ್ಳೋಣ. *ABC* ಎಂಬುದು ಒಂದು ಘಟಕ ತಲ. *a*, *b* ಮತ್ತು *c*ಗಳು ಏಕಕ ಛೇದಗಳು (unit intercepts). *LMN* ಇನ್ನೊಂದು ಜಾಲಕ ಸಮತಲ.ಅಕ್ಷಗಳ ಮೇಲೆ ಇದರ ಛೇದಗಳು *OL*, *OM* ಮತ್ತು *ON*. ಇವುಗಳನ್ನು ಏಕಕ ಛೇದಗಳ ಅಪವರ್ತನ ಅಥವಾ ಭಿನ್ನಾಂಶದ ರೂಪದಲ್ಲಿ ತಿಳಿಸಬಹುದು. ಅಂದರೆ ಈ ಉದಾಹರಣೆಯಲ್ಲಿ, ಇವು 2, 2 ಮತ್ತು 3. ಈ ಅಪವರ್ತನಗಳ ವ್ಯತ್ಕ್ರಮ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ ಮತ್ತು $\frac{1}{3}$. ಇವುಗಳ ಅನುಪಾತ 3 : 3 : 2. ಈ ಸಂಖ್ಯೆಗಳಿಗೆ ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳೆಂದು ಹೆಸರು (*hkl*). *LMN* ಸಮತಲ (322) ಸಮತಲ. ಅಂದರೆ, ಅಕ್ಷಗಳ ಮೇಲೆ ಉಕ್ತ ಜಾಲಕ ಸಮತಲದ ಛೇದಗಳಿಗೆ ವಿಲೋಮವಾಗಿ ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳು ಸಂಬಂಧಿಸಿರುತ್ತವೆ.

ABC ಸಮತಲದ ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳು (111). ಒಂದು ಮುಖ ಎರಡು

ಅಕ್ಷಗಳನ್ನು ಮಾತ್ರ ಛೇದಿಸಿ, ಮೂರನೆಯದಕ್ಕೆ ಸಮಾಂತರವಾಗಿದ್ದರೆ, ಮೂರನೆಯ ಛೇದ ಅನಂತ ಮತ್ತು ಅದಕ್ಕೆ ಸಂಬಂಧಪಟ್ಟ ಸೂಚ್ಯಂಕ 0. A ಮತ್ತು Bಗಳ ಮೂಲಕ ಹಾದುಹೋಗುವ ಅಂದರೆ 02 ಅಕ್ಷಕ್ಕೆ ಸಮಾಂತರವಾಗಿರುವ ಸಮತಲದ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳು (110). A ಮೂಲಕ ಹಾದುಹೋಗುವ ಮತ್ತು YOZ ಸಮತಲಕ್ಕೆ ಸಮಾಂತರವಾಗಿರುವ ಸಮತಲದ ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳು (100).

ಕೆಳಗಿನ ಚಿತ್ರದಲ್ಲಿ, ಘನಾಕೃತಿ ಜಾಲಕಗಳ ಮುಖ್ಯವಾದ ಸಮತಲಗಳನ್ನು ತೋರಿಸಿದೆ.



ಚಿತ್ರ 9.6

$GEAF$ ಮುಖ. OX ಅಕ್ಷದ ಮೇಲೆ ಛೇದ OA.

Y ಮತ್ತು Z ಅಕ್ಷಗಳಿಗೆ ಸಮಾಂತರ. ಆದ್ದರಿಂದ ಅವುಗಳ ಮೇಲೆ ಛೇದ ಅನಂತ. ಆದ್ದರಿಂದ ಛೇದಗಳ ಸಂಬಂಧ $=OA:\infty:\infty$. ಇವುಗಳನ್ನು ಹೇ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳು (Hauy indices) ಎನ್ನುತ್ತಾರೆ. ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳು ಇವುಗಳ ವ್ಯುತ್ಕ್ರಮಗಳು, ಅಂದರೆ $\frac{1}{1}:\frac{1}{\infty}:\frac{1}{\infty}$ ಅಥವಾ 1,0,0.

$CEFB$ ಮುಖವನ್ನು ಗಮನಿಸಿ. ಛೇದಗಳು ∞, OB, OC

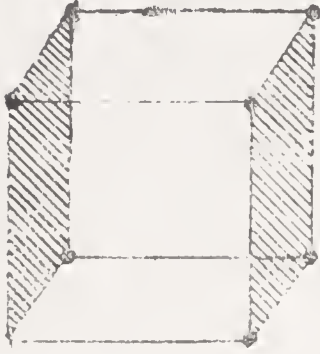
$$OB=OC$$

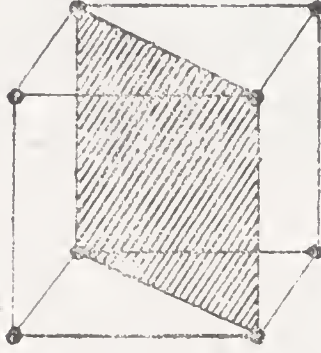
ಆದ್ದರಿಂದ ಛೇದಗಳು ∞, 1, 1

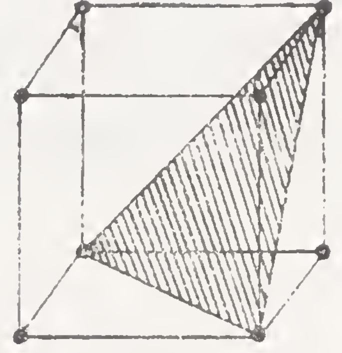
ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕಗಳು 0, 1, 1

ಅಂತೆಯೆ *CGFO* ಮುಖ 1, 1, 0 ಮುಖ

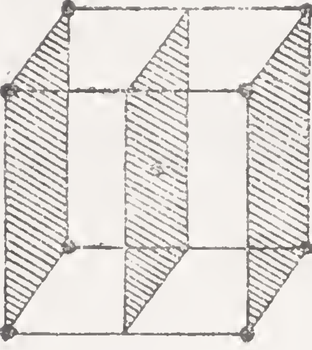
ABC ಸಮತಲ (111) ಸಮತಲ.

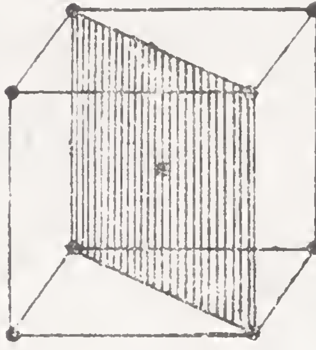


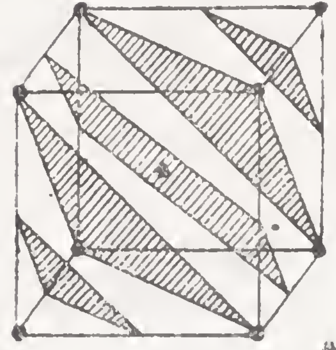




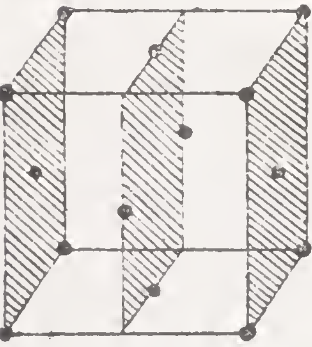
ಸರಳ ಘನಾಕೃತಿ

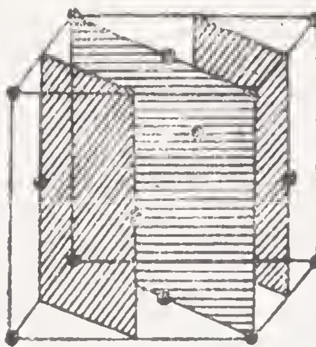


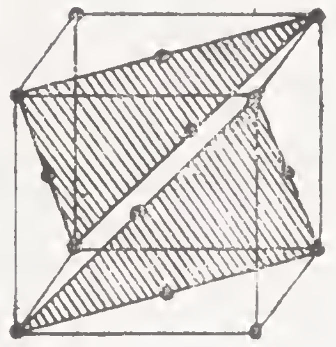




ಕಾಯಮಧ್ಯ







ಮುಖಮಧ್ಯ

ಚಿತ್ರ 9.7 : ಘನಾಕೃತಿ ಜಾಲಕಗಳ ಕೆಲವು ಮುಖ್ಯ ಸಮತಲಗಳು

9.6 ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ

ಒಂದೇ ಬಗೆಯ ಅನುಕ್ರಮ ಸಮತಲಗಳ ನಡುವಿನ ದೂರಕ್ಕೆ ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ ಎಂದು ಹೆಸರು.

(i) **ಸಾಧಾರಣ ಘನಾಕೃತಿ ಜಾಲಕ :** ಇದರಲ್ಲಿ (100) ಸಮತಲಗಳು

X–ಅಕ್ಷವನ್ನು ಛೇದಿಸುತ್ತವೆ ಮತ್ತು Y ಮತ್ತು Z ಅಕ್ಷಗಳಿಗೆ ಸಮಾಂತರವಾಗಿವೆ. (110) ಸಮತಲಗಳು X ಮತ್ತು Y ಅಕ್ಷಗಳನ್ನು ಓರೆಯಾಗಿ ಛೇದಿಸುತ್ತವೆ, ಆದರೆ Z ಅಕ್ಷವನ್ನು ಅನಂತದಲ್ಲಿ ಛೇದಿಸುತ್ತವೆ. ಅಂದರೆ Z ಅಕ್ಷಕ್ಕೆ ಅವು ಸಮಾಂತರವಾಗಿವೆ. (111) ಸಮತಲಗಳು ಮೂರು ಅಕ್ಷಗಳನ್ನೂ ಸಮದೂರದಲ್ಲಿ ಛೇದಿಸುತ್ತವೆ.

ಏಕಕ ಘನದಲ್ಲಿ, (100) ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ, d_{100}, ಮುಖದ ಉದ್ದ.

d_{110}, ಅಂದರೆ 110 ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ = ಕರ್ಣದ ಅರ್ಧ

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

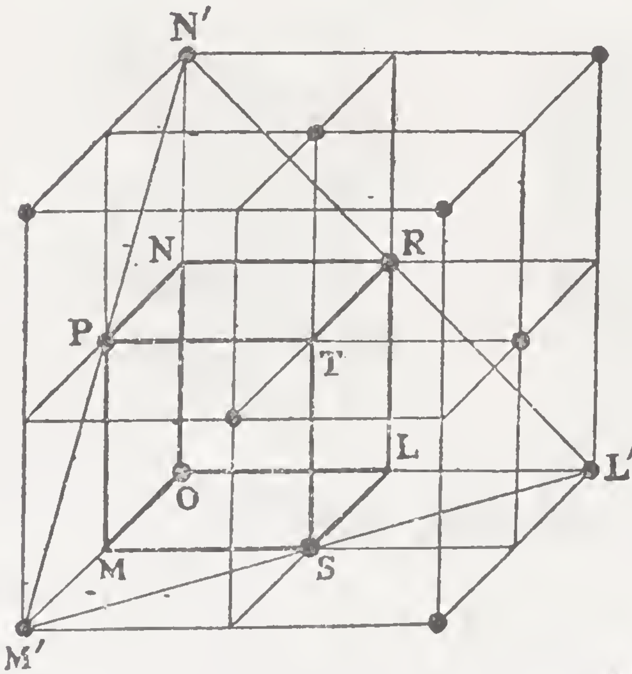
$$d_{111} = \frac{1}{3}\text{ಕರ್ಣ} = \frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

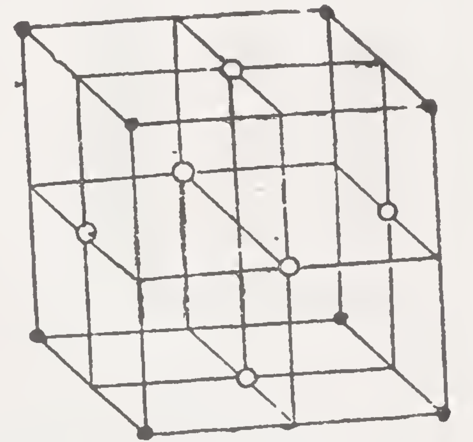
$$\therefore \quad d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$= 1 : 0{\cdot}707 : 0{\cdot}577$$

ಅಥವಾ $\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$.

(ii) **ಮುಖಮಧ್ಯ ಘನಾಕೃತಿ**





ಚಿತ್ರ 9.8

ಮುಖಮಧ್ಯ ಘನಜಾಲಕದಲ್ಲಿ 8 ಸಾಧಾರಣ ಘನಾಕೃತಿ ಜಾಲಕಗಳಿವೆ. ಎರಡು (100) ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ, ಸಾಧಾರಣ ಘನಾಕೃತಿಯಲ್ಲಿರುವಂತೆಯೆ ಇರುವುದು.

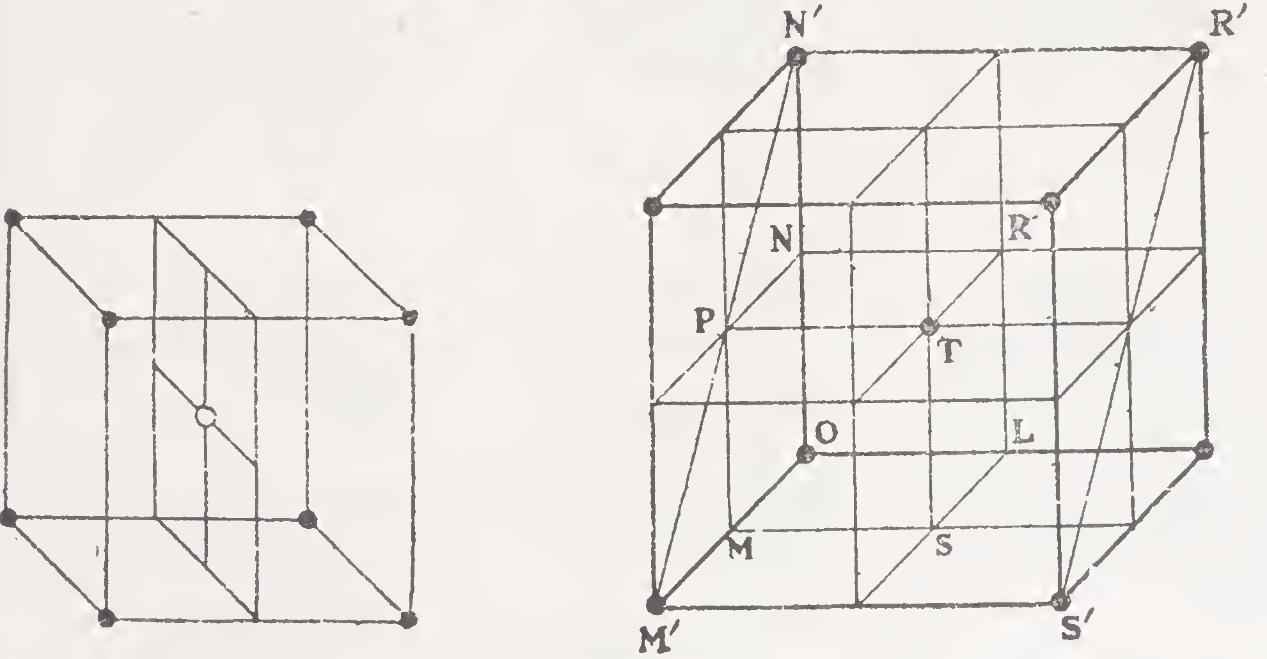
TSLR ಸಮತಲ ಪರಮಾಣುಗಳನ್ನೊಳಗೊಂಡ ಸಮತಲ. ಇದಕ್ಕೆ ನಿಜವಾದ ಅಸ್ತಿತ್ವವುಂಟು. *NRSM* ಸಹ ಪರಮಾಣುಗಳನ್ನೊಳಗೊಂಡ ಸಮತಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಎರಡು (100) ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರವೂ ಸಾಧಾರಣ ಘನಾಕೃತಿಯಲ್ಲಿರುವಂತೆ ಇರುವುದು.

ಆದರೆ *LMN* ಸಮತಲದಲ್ಲಿ ಪರಮಾಣುಗಳಿಲ್ಲ. ಆದ್ದರಿಂದ ಎರಡು (111) ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ ಬೇರೆಯಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಮುಂದಿನ ಸಮತಲವಾದ $L'M'N'$ ನಲ್ಲಿ ಪರಮಾಣುಗಳಿವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ $d_{(111)}$, ಸಾಧಾರಣ ಘನಾಕೃತಿಯಲ್ಲಿರುವುದಕ್ಕಿಂತ ಎರಡರಷ್ಟಾಗುವುದು.

$$\text{ಆದ್ದರಿಂದ } d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}$$
$$= 1 : 0{\cdot}707 : 1{\cdot}154$$

$$\text{ಅಥವಾ } \frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$$

(iii) **ಕಾಯಮಧ್ಯಘನಾಕೃತಿ**

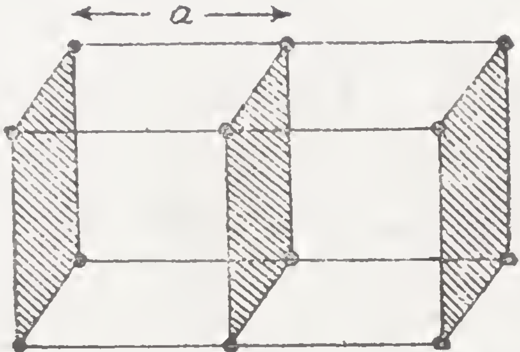


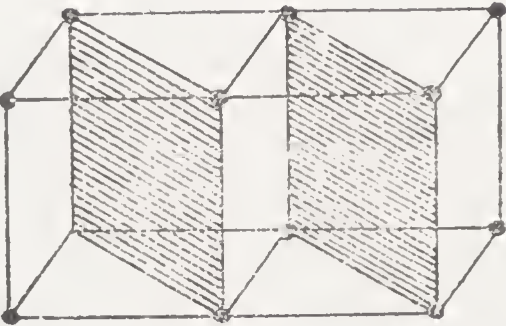
ಚಿತ್ರ 9.9

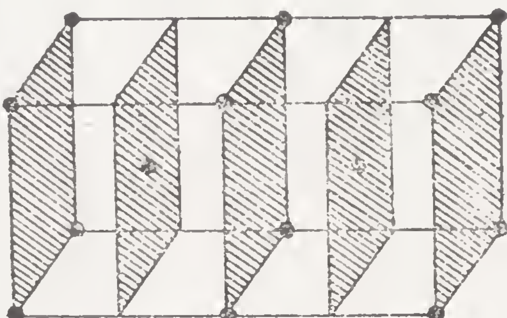
ಇಲ್ಲಿ d_{100} ಮತ್ತು d_{111} ಸಾಧಾರಣ ಘನಾಕೃತಿಯಂತೆಯೆ.

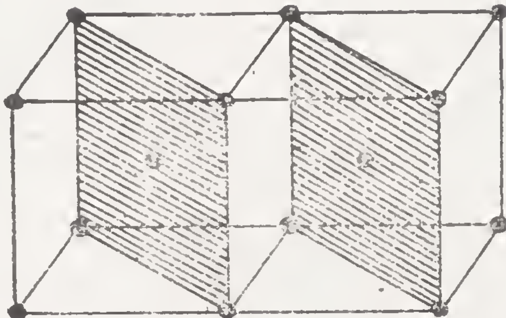
NRSM ಸಮತಲದಲ್ಲಿ ಪರಮಾಣುಗಳಿಲ್ಲ. $N'R'S'M'$ ಸಮತಲದಲ್ಲಿ ಪರಮಾಣುಗಳಿವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ d_{110} ಹಿಂದಿನದಕ್ಕಿಂತ ಎರಡರಷ್ಟು.

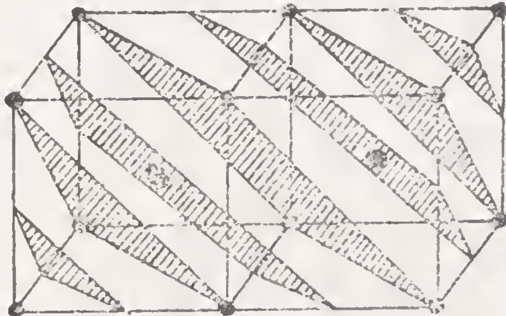
$$\text{ಆದ್ದರಿಂದ } d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{2}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

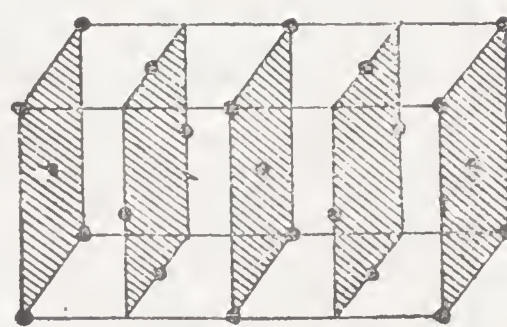


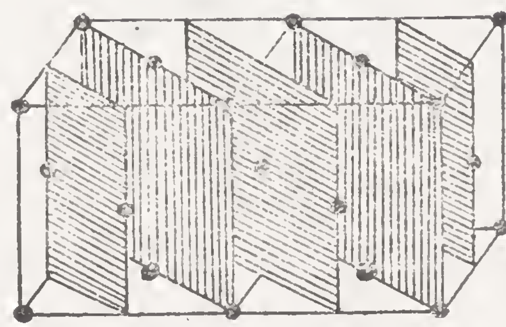












ಚಿತ್ರ 9.10 : ಘನಾಕೃತಿಯಲ್ಲಿ ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರಗಳು

$$= 1 : 1{\cdot}414 : 0{\cdot}577$$

ಅಥವಾ $\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \frac{\sqrt{2}}{2} : \sqrt{3}$

ಜಾಲಕವೆಂಬುದು ಬಿಂದುಗಳ ವ್ಯೂಹವಾಗಿದ್ದು ಬಿಂದುಗಳಿಂದ ರಚಿತವಾಗಿರುವುದು. ರೇಖೆಗಳಿಂದ ಅಲ್ಲ. ರೇಖೆಗಳಿಗೆ ನಿಜವಾದ ಅಸ್ತಿತ್ವವಿಲ್ಲ. ಏಕಕಕೋಶದ ಆಕಾರ ಅಥವಾ ಪರಿಮಾಣವನ್ನು ತೋರಿಸುವ ಸಲುವಾಗಿ ರೇಖೆಗಳನ್ನು ತೋರಿಸುವರು.

	d_{100}	d_{110}	d_{111}
ಸಾಧಾರಣ ಘನಾಕೃತಿ	a	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
ಮುಖಮಧ್ಯ ಘನಾಕೃತಿ	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{2}}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
ಕಾಯಮಧ್ಯ ಘನಾಕೃತಿ	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$

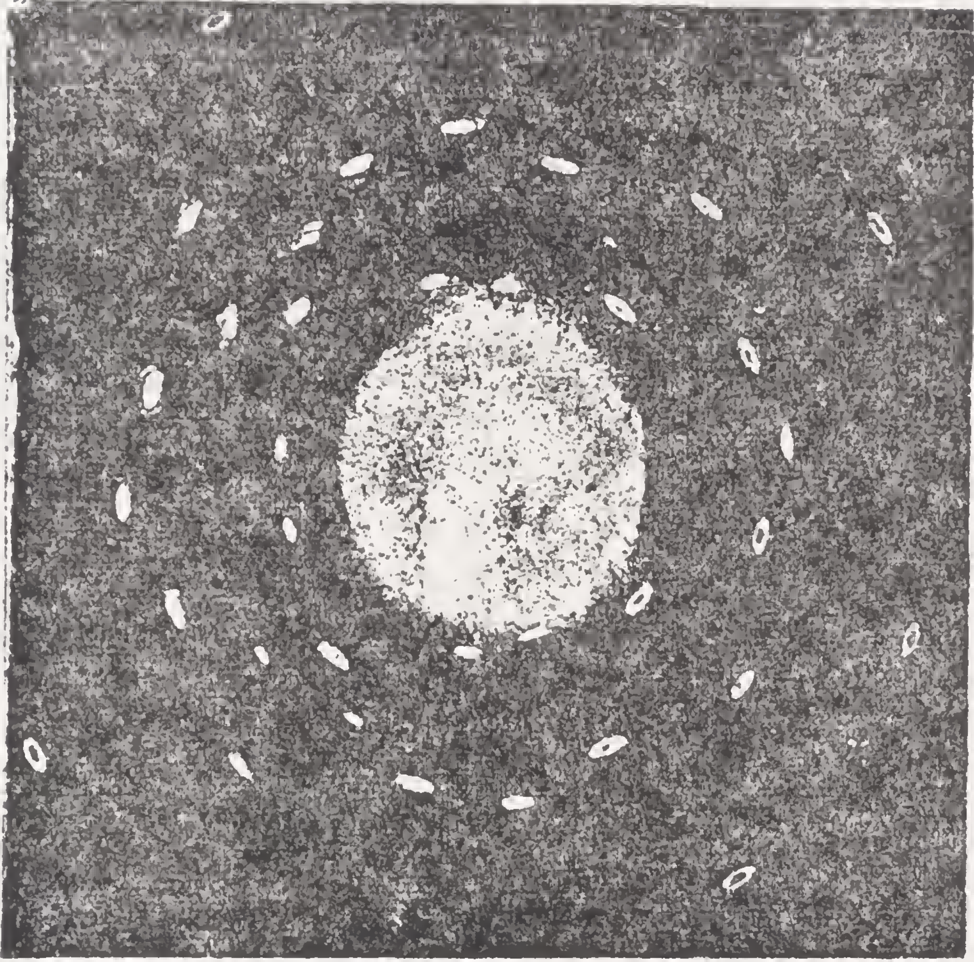
(ನೋಡಿ : ಚಿತ್ರ 9.10)

9.7 ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ಮತ್ತು ಸ್ಫಟಿಕ ರಚನೆ

ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ಅಂತರ್ರಚನೆಯನ್ನು ತಿಳಿಯಲು ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳನ್ನು ಬಳಸಬಹುದು. ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳ ತರಂಗ ದೂರ, ಸ್ಫಟಿಕಗಳಲ್ಲಿನ ಪರಮಾಣುಗಳ ಅಂತರದ ಪ್ರಮಾಣದ್ದೆ ಆಗಿರುವುದರಿಂದ (ಅಂದರೆ 10^{-8} ಸೆಂ.ಮೀ). ಡಬ್ಲ್ಯು.ವಾನ್‌ಲೋ ಎಂಬಾತ 1912ರಲ್ಲಿ ಸ್ಫಟಿಕಗಳನ್ನು ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳಿಗೆ ವಿವರ್ತನ ರೇಖಾಫಲಕವಾಗಿ(diffraction grating) ಬಳಸಬಹುದೆಂದು ಸೂಚಿಸಿದನು. ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ಪುಂಜವನ್ನು ಸತುವಿನ ಸಲ್ಫೈಡ್ ಸ್ಫಟಿಕದ ಮೂಲಕ ಹಾಯಿಸಿದಾಗ, ಒಂದು ಸ್ಪಷ್ಟವಾದ ವಿವರ್ತನ ನಮೂನೆ (diffraction pattern) ಬಂತು. ಇದನ್ನು ಲೋ ಫೋಟೋಗ್ರಾಫ್ ಅಥವಾ ಲೋ ಮಾದರಿ ಎಂದು ಕರೆಯುವರು (ಚಿತ್ರ 9.11).

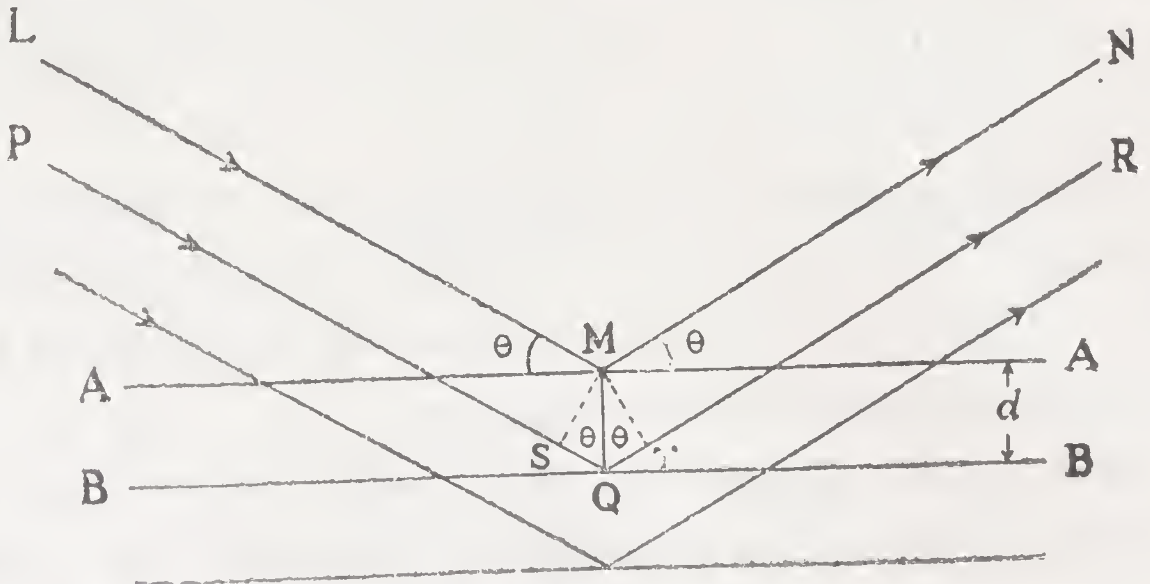
ಸ್ಫಟಿಕವನ್ನು ತ್ರಿವಿಮಿತೀಯ ವಿವರ್ತನ ರೇಖಾಫಲಕವಾಗಿ ಬಳಸಬಹುದೆಂಬ ಅಂಶವನ್ನು ಡಬ್ಲ್ಯು. ಎಲ್. ಬ್ರ್ಯಾಗ' (1913) ಸ್ಫಟಿಕಗಳ ಅಧ್ಯಯನದಲ್ಲಿ ಉಪಯೋಗಿಸಿದನು. ಇತ್ತೀಚೆಗೆ ಲೋ ಮಾದರಿಗಳನ್ನು ಅಧ್ಯಯನದಲ್ಲಿ ಉಪಯೋಗಿಸುತ್ತಿದ್ದಾರೆ. ಆದರೆ ಪ್ರಯೋಗ ಫಲಿತಾಂಶಗಳ ವಿವರಣೆ ಕಷ್ಟಸಾಧ್ಯ.

ಡಬ್ಲ್ಯು. ಎಚ್. ಬ್ರ್ಯಾಗ್ ಮತ್ತು ಡಬ್ಲ್ಯು. ಎಲ್. ಬ್ರ್ಯಾಗ್ ಇವರು ಕಂಡು ಹಿಡಿದ ವಿಧಾನ ಸುಲಭವಾದುದು. ಈ ವಿಧಾನದಲ್ಲಿ ಸ್ಫಟಿಕ ಪ್ರತಿಫಲನ ರೇಖಾಫಲಕವಾಗಿ



ಚಿತ್ರ 9.11 : ಮೆಗ್ನೀಷಿಯಂ ಆಕ್ಸೈಡ್‌ನ ಲೌೕ ಫೊಟೋಗ್ರಾಫ್

(reflection grating) ಬಳಸಲ್ಪಡುವುದು ಮತ್ತು ಸಮಾನ ತರಂಗದೂರವುಳ್ಳ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳನ್ನು ಬಳಸಲಾಗುವುದು. ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಪರಮಾಣುವೂ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳನ್ನು ಚದರಿಸಬಲ್ಲದು ಮತ್ತು ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಪರಮಾಣುಗಳನ್ನೊಳಗೊಂಡ ಸಮತಲವೂ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳ ಪ್ರತಿಫಲನಕ್ಕೆ ಕಾರಣವಾಗುವುದು. ಕೆಳಗಿನ ಚಿತ್ರದಲ್ಲಿ AA, BB ಜಾಲಕ ಸಮತಲಗಳನ್ನು ಸೂಚಿಸುತ್ತವೆ. ಈ ಸಮತಲಗಳಲ್ಲಿ ಕ್ರಮಬದ್ಧ



ಚಿತ್ರ 9.12

ವಾದ ಬಿಂದುಜೋಡಣೆ ಇದೆ. ಈ ಬಿಂದುಗಳು ಪರಮಾಣುಗಳ ಸ್ಥಾನಗಳನ್ನು ಸೂಚಿಸುತ್ತವೆ. ಸಮಾಂತರ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ಪುಂಜ ಸ್ಫಟಿಕದ ಮೇಲೆ ಬೀಳುತ್ತದೆ.

ಓರೆ ಕೋನ (glancing angle) $= \theta$. LM ಕಿರಣ M ಎಂಬಲ್ಲಿ ಪ್ರತಿಫಲಿತವಾಗುತ್ತದೆ. PQ ಕಿರಣ ಸ್ಫಟಿಕದೊಳಕ್ಕೆ ಪ್ರವೇಶಿಸಿ BB ಸಮತಲದಿಂದ QR ನೇರದಲ್ಲಿ ಪ್ರತಿಫಲಿತವಾಗುತ್ತದೆ. ಒಂದು ಸಮತಲದಿಂದ ಪ್ರತಿಫಲಿತವಾದ ಎಲ್ಲ ತರಂಗಗಳೂ ಒಂದೇ ಕಂಪನಾವಸ್ಥೆಯಲ್ಲಿರುತ್ತವೆ. ಅನುಕ್ರಮವಾದ ಸಮತಲಗಳಿಂದ ಪ್ರತಿಫಲಿತವಾದ ತರಂಗಗಳ ಪಥ ವ್ಯತ್ಯಾಸ (path difference) ತರಂಗದೂರದ (λ) ಪೂರ್ಣಾಂಕ ಅಪವರ್ತನವಾದರೆ ತರಂಗಗಳು ಸಮಾನ ಕಂಪನಾವಸ್ಥೆಯಲ್ಲಿದ್ದು ಒಂದನ್ನೊಂದು ವರ್ಧಿಸುವುವು.

LMN ಮತ್ತು PQR ಮಾರ್ಗಗಳ ಉದ್ದದ ವ್ಯತ್ಯಾಸ $SQ + QT$. ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ d ಆದರೆ, $SQ = QT = d \sin \theta$. $(\angle SMQ = \angle QMT = \theta.)$

$$\text{ಆದ್ದರಿಂದ ಒಟ್ಟು ಪಥ ವ್ಯತ್ಯಾಸ} = 2d \sin \theta.$$

ತರಂಗಗಳು ವರ್ಧಿತವಾಗಬೇಕಾದರೆ ಅಂದರೆ ಗರಿಷ್ಠ ಪ್ರತಿಫಲನಕ್ಕೆ

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ಆಗಿರಬೇಕು. ಈ ಸಂಬಂಧಕ್ಕೆ **ಬ್ರ್ಯಾಗ್ ಸಮೀಕರಣ** ಎಂದು ಹೆಸರು.

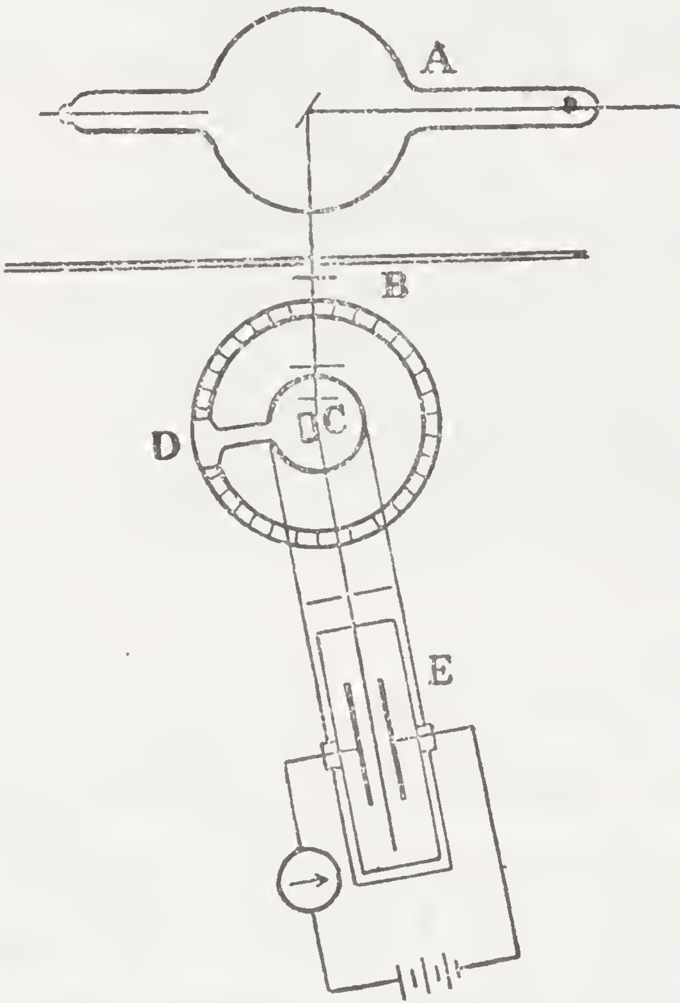
ನಿರ್ದಿಷ್ಟ ಜಾಲಕ ಸಮತಲಗಳನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡರೆ, ಉದಾಹರಣೆಗೆ (100) ಸಮತಲಗಳು, d ಸ್ಥಿರವಾಗಿರುವುದು. ಅಂತೆಯೆ ಏಕತರಂಗೀಯ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳನ್ನು ಪರಿಗಣಿಸಿದರೆ, λ ಸ್ಥಿರವಾಗುವುದು. ಆದ್ದರಿಂದ ವಿವರ್ತನ ಪ್ರಮಾಣ ಆಪಾತಕೋನವಾದ θವನ್ನು ಅವಲಂಬಿಸಿರುವುದು. θವನ್ನು ನಿಧಾನವಾಗಿ ಹೆಚ್ಚಿಸುತ್ತಾ ಹೋದರೆ, θ_1, θ_2, θ_3, ಮೊದಲಾಗಿ ಕೆಲವು ಕೋನಗಳಲ್ಲಿ ಗರಿಷ್ಠ ಪ್ರತಿಫಲನ ಕಂಡುಬರುವುವು. θ_1, θ_2, θ_3, ಮುಂತಾದ ಕೋನಗಳು, $n = 1, 2, 3, \ldots$ ಇತ್ಯಾದಿ ಇರುವಾಗ ಬರುವುವು. ಹೀಗೆ ಸ್ಫಟಿಕದ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣರೋಹಿತವನ್ನು ಪಡೆಯಬಹುದು. ಅನುಕ್ರಮವಾಗಿ, ಈ ಗರಿಷ್ಠ ವಿವರ್ತನಗಳನ್ನು ಪ್ರಥಮ, ದ್ವಿತೀಯ, ತೃತೀಯ, ಚತುರ್ಥ . . . ಇತ್ಯಾದಿ ವರ್ಗ (order) ಪ್ರತಿಫಲನಗಳೆಂದು ಕರೆಯುವರು. nನ ಬೆಲೆ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ತೀವ್ರತೆ (intensity) ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. 5 ಮತ್ತು ಹೆಚ್ಚಿನ ವರ್ಗದ ಪ್ರತಿಫಲನಗಳು ತೀರಾ ದುರ್ಬಲವಾದುವು.

ಮೇಲಿನ ಸಮೀಕರಣವನ್ನು ಗಮನಿಸಿದರೆ, λ ಸ್ಥಿರವಾಗಿದ್ದಾಗ, ಯಾವುದಾದರೊಂದು ವರ್ಗದಲ್ಲಿ (n), d ಕಡಮೆಯಾದಂತೆ, θ ಹೆಚ್ಚುವುದು ಸ್ಪಷ್ಟವಾಗುತ್ತದೆ.

$\sin\theta$ ದ ಗರಿಷ್ಠ ಬೆಲೆ 1. ಆದ್ದರಿಂದ ಪ್ರತಿಫಲನವನ್ನು ಕೊಡುವ, ಕನಿಷ್ಠ ಸಮತಲ ಅಂತರ $d = \frac{n\lambda}{2}$.

ಅಂತೆಯೆ n = ಗಮನಿಸಬಹುದಾದ ಗರಿಷ್ಠವರ್ಗ $= \frac{2d}{\lambda}$.

ಆದ್ದರಿಂದ $2d$, λ ಗಿಂತ ಕಡಮೆಯಾಗಿದ್ದರೆ ಪ್ರತಿಫಲನವಿರುವುದಿಲ್ಲ.



ಚಿತ್ರ 9.13: ಬ್ರ್ಯಾಗ್ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ರೋಹಿತಮಾಪಿ

ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ರೋಹಿತದ ತೀವ್ರತೆಯನ್ನು ಗಮನಿಸಿ, ಸ್ಫಟಿಕ ಜಾಲಕದಲ್ಲಿರುವ ಪರಮಾಣು ಸಮತಲಗಳ ವಿನ್ಯಾಸದ ಬಗ್ಗೆ ಮಾಹಿತಿಯನ್ನು ಪಡೆಯಬಹುದು. ಗರಿಷ್ಠ ಪ್ರತಿಫಲನ ಸ್ಥಾನಗಳನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಲು ಬ್ರ್ಯಾಗ್ ಎಕ್ಸ್ - ಕಿರಣರೋಹಿತಮಾಪಿ (Bragg's X-ray spectrometer)ಅನ್ನು ಬಳಸುತ್ತಾರೆ. ಇದನ್ನು ಚಿತ್ರ 9·13ರಲ್ಲಿ ಸ್ಥೂಲವಾಗಿ ವಿವರಿಸಿದೆ. *A*ಎಂಬ ನಾಳದಿಂದ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳು *B* ರಂಧ್ರದ ಮೂಲಕ ಹಾದು, ಸ್ಫಟಿಕದ ಮೇಲೆ ಬೀಳುತ್ತವೆ. ಸ್ಫಟಿಕ *C* ಅನ್ನು ಒಂದು ತಿರುಗುವ ಮೇಜಿನ ಮೇಲಿಟ್ಟಿದೆ. ಇದರ ಸ್ಥಾನವನ್ನು ಸ್ಕೇಲ್ *D* ಸಹಾಯದಿಂದ ತಿಳಿಯಬಹುದು. ಸ್ಫಟಿಕದಿಂದ ಪ್ರತಿಫಲಿತವಾದ ಕಿರಣಗಳು *E* ಎಂಬ ಅಯಾನೀಕರಣ ಕೋಷ್ಠವನ್ನು ಪ್ರವೇಶಿಸುತ್ತವೆ. ಇದರಲ್ಲಿರುವ ಅನಿಲವನ್ನು ಅಯಾನೀಕರಿಸುವುದರಿಂದ, ವಿದ್ಯುತ್‌ಪ್ರವಾಹ ಉಂಟಾಗುತ್ತದೆ. ಈ ವಿದ್ಯುತ್ಪ್ರವಾಹದ ಪ್ರಬಲತೆ, ಕೋಷ್ಠವನ್ನು ಪ್ರವೇಶಿಸುವ ಪ್ರತಿಫಲಿತ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳ ಪ್ರಬಲತೆಗೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುತ್ತದೆ.

ಸ್ಫಟಿಕ ಮತ್ತು ಅಯಾನೀಕರಣ ಕೋಷ್ಠಗಳೆರಡೂ ಒಂದೇ ಅಕ್ಷದ ಮೇಲೆ ತಿರುಗುತ್ತವೆ. ಸ್ಫಟಿಕ ಎಷ್ಟು ತಿರುಗುವುದೊ, ಅದಕ್ಕೆರಡರಷ್ಟು ಕೋನದಲ್ಲಿ ಕೋಷ್ಠ ತಿರುಗುವುದರಿಂದ, ಪ್ರತಿಫಲಿತ ಕಿರಣಗಳೆಲ್ಲ ಕೋಷ್ಠವನ್ನು ಪ್ರವೇಶಿಸುತ್ತವೆ.

ಸಣ್ಣ ಆಪಾತ ಕೋನದಿಂದ ಆರಂಭಿಸಿ, ಈ ಕೋನವನ್ನು ನಿಧಾನವಾಗಿ ಹೆಚ್ಚಿಸುತ್ತಾ ಹೋಗುವರು(ಸ್ಫಟಿಕವನ್ನು ತಿರುಗಿಸುವುದರಿಂದ) ಹಾಗೆಯೆ ಕೋಷ್ಠದಲ್ಲಿ ವಿದ್ಯುತ್‌ಪ್ರವಾಹದ ಪ್ರಬಲತೆಯನ್ನು ಅಳೆಯುವರು. ಈ ವಿಧಾನವನ್ನು ಸ್ಫಟಿಕದ ಎಲ್ಲ ಮುಖ್ಯವಾದ ಸಮತಲಗಳಲ್ಲೂ ಅನುಸರಿಸುವರು.

ಆಪಾತ ಕೋನಗಳು ಮತ್ತು ವಿದ್ಯುತ್‌ಪ್ರವಾಹದ ಪ್ರಬಲತೆಗಳನ್ನು ನಕ್ಷೆಯಲ್ಲಿ ಗುರುತಿಸಿ, ಬಿಂದುಗಳನ್ನು ಸೇರಿಸಿದರೆ, ಅನೇಕ ಗರಿಷ್ಠಗಳು (maxima) ಕಂಡುಬರುತ್ತವೆ. ಇವು

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

ಎಂಬ ಸಮೀಕರಣಕ್ಕೆ ಒಳಪಡುತ್ತವೆ.

ನಿರ್ದಿಷ್ಟವಾದ ಒಂದು ಸಮತಲಕ್ಕೆ, d ಮತ್ತು λ ಗಳ ಬೆಲೆ ಸ್ಥಿರ. ಆದ್ದರಿಂದ

$$\sin\theta_1 : \sin\theta_2 : \sin\theta_3 : = 1 : 2 : 3.$$

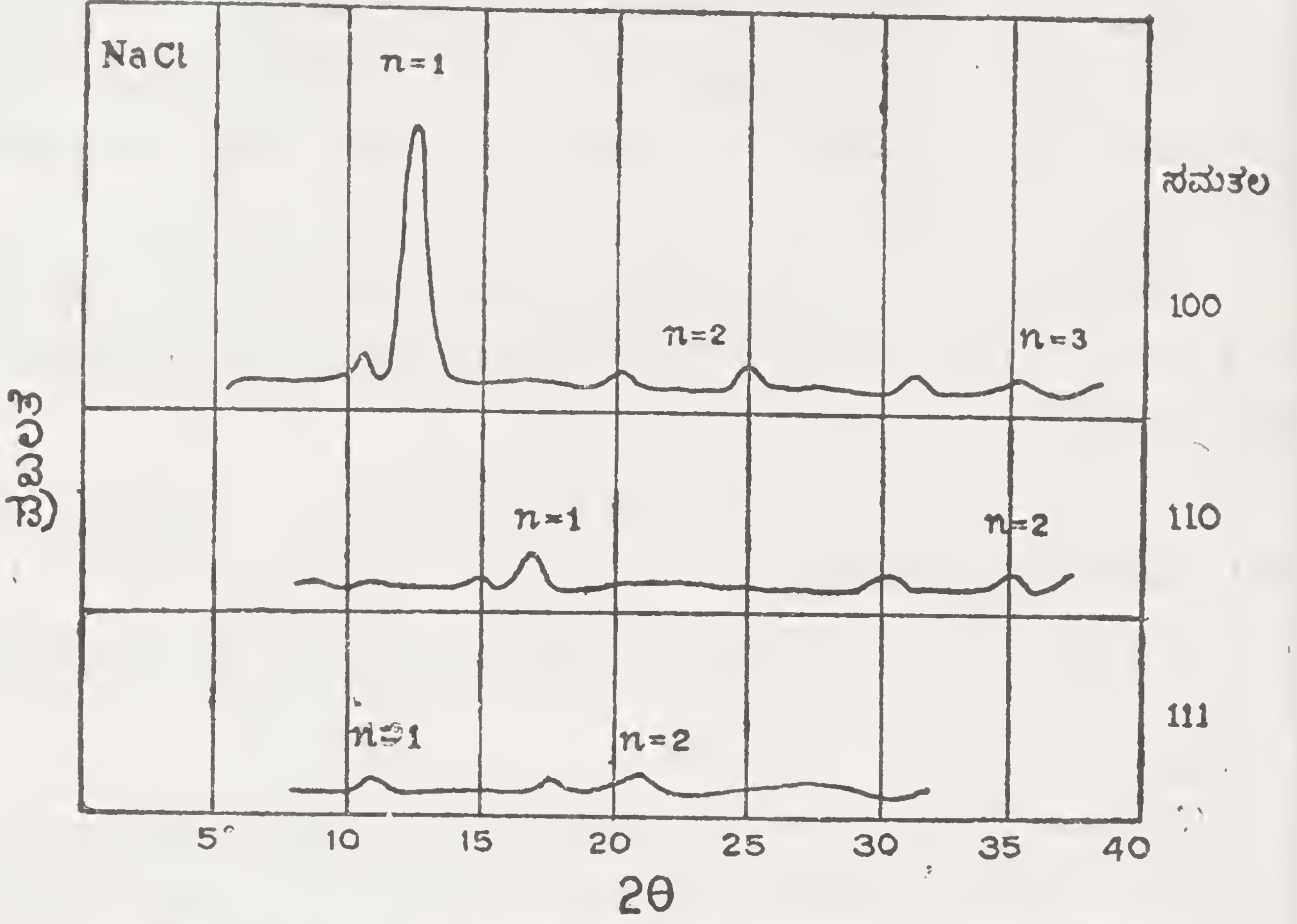
ಈ ವಿಧಾನಕ್ಕೆ ಚೆನ್ನಾಗಿ ಬೆಳೆದಿರುವ ದೊಡ್ಡ ಸ್ಫಟಿಕ ಆವಶ್ಯಕ. ನಾನಾ ಮುಖಗಳಲ್ಲಿ, ನಾನಾ ವರ್ಗಪ್ರತಿಫಲನಗಳನ್ನು ಪರೀಕ್ಷಿಸಬೇಕಾಗುವುದರಿಂದ ಕಾಲವೂ ಹೆಚ್ಚಾಗಿ ಬೇಕಾಗುವುದು. ಆದರೆ ಪ್ರಯೋಗಾಂಶಗಳ ವ್ಯಾಖ್ಯಾನ ಅಥವಾ ವಿವರಣೆ ಸುಲಭ.

ಇದಲ್ಲದೆ ಬೇರೆ ವಿಧಾನಗಳೂ ಇವೆ—ಚೂರ್ಣವಿಧಾನ (powder method), ಸ್ಫಟಿಕ ಭ್ರಮಣ ವಿಧಾನ (rotating crystal method), ಕಂಪಿತ ಸ್ಫಟಿಕ ವಿಧಾನ (oscillating crystal method) ಮುಂತಾದವು. ಇವುಗಳನ್ನು ಭೌತವಿಜ್ಞಾನ ಗ್ರಂಥಗಳಿಂದ ಅರಿತುಕೊಳ್ಳಬಹುದು.

9.8 ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಸ್ಫಟಿಕದ ರಚನೆ

ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ವಿಧಾನ ಹೇಗೆ ಸ್ಫಟಿಕ ರಚನೆಯನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯಲು ಉಪಯುಕ್ತವಾಗಿದೆ ಎಂಬುದಕ್ಕೆ ನಿದರ್ಶನವಾಗಿ ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ರಚನೆಯನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಳ್ಳಬಹುದು. ಬ್ರ್ಯಾಗ್ ರೋಹಿತಮಾಪಿಯ ಸಹಾಯದಿಂದ ಕಲ್ಲುಪ್ಪಿನ (rock salt) ಸ್ಫಟಿಕದ ಅಧ್ಯಯನ ನಡೆಯಿತು. ಹಾಗೂ ಸ್ಫಟಿಕ ಭ್ರಮಣದ ನಾನಾ ಕೋನಗಳಲ್ಲಿ, ಅಯಾನೀಕರಣ ಕೋಷ್ಠದಲ್ಲಿ ವಿದ್ಯುತ್‌ಪ್ರವಾಹದ ಪ್ರಬಲತೆಯನ್ನು ನಿರ್ಧರಿಸಲಾಯಿತು. ಈ ಪ್ರಬಲತೆ ಮತ್ತು ಆಪಾತ ಕೋನಗಳ ನಕ್ಷೆ ಮುಂದಿನ ಪುಟದಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿರುವಂತೆ ಇದೆ.

ಕಲ್ಲುಪ್ಪಿನ (100) ಸಮತಲಗಳಲ್ಲಿ, $\theta = 5{\cdot}9°$, $11{\cdot}85°$ ಮತ್ತು $18{\cdot}15°$ ಗಳಲ್ಲಿ ಗರಿಷ್ಠ ಅಯಾನೀಕರಣ ಕಂಡುಬಂದಿತು. ಈ ಕೋನಗಳ ಸೈನ್



ಚಿತ್ರ 9.14 : ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನಿಂದ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ಪ್ರತಿಫಲನ

(sine), 0.103, 0.205, ಮತ್ತು 0.312. ಈ ಸಂಖ್ಯೆಗಳ ಪ್ರಮಾಣ 1 : 2 : 3. ($\sin\theta = n\lambda/2d$)

$$d = \lambda/(2\sin\theta) = \frac{\lambda}{2\times 0{\cdot}103}$$

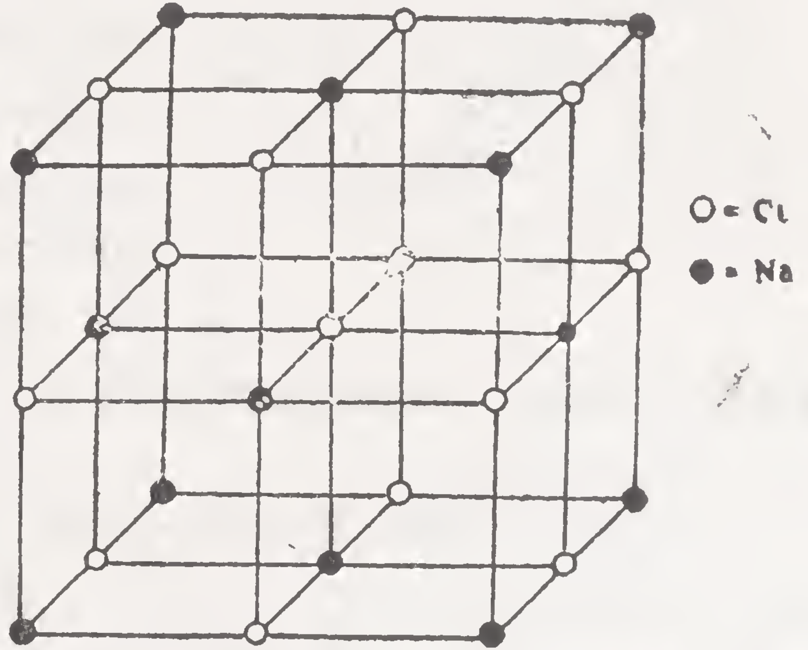
ಆದ್ದರಿಂದ $d_{100} = 4{\cdot}85\ \lambda$.

ಮೊದನೆಯ ವರ್ಗದ ಪ್ರತಿಫಲನಗಳು (100), (110) ಮತ್ತು (111) ಸಮತಲಗಳಿಗೆ ಅನುಕ್ರಮವಾಗಿ $\theta = 5{\cdot}9°$, $8{\cdot}4°$ ಮತ್ತು $5{\cdot}2°$ ನಲ್ಲಿ ಕಂಡುಬರುತ್ತವೆ. ಇವುಗಳ ಸೈನ್ 0·103, 0·146 ಮತ್ತು 0·0906.

$d = \lambda/(2\sin\theta)$ ಎಂಬ ಸಮೀಕರಣದ ಸಹಾಯದಿಂದ ಸಮತಲ ಅಂತರಗಳನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಿದರೆ, ಬೆಲೆಗಳು 4·855 λ, 3·425 λ ಮತ್ತು 5·518 λ. ಈ ಸಂಖ್ಯೆಗಳು 1 : 0·706 : 1·137 ಎಂಬ ಪ್ರಮಾಣದಲ್ಲಿದ್ದು, ಮುಖಮಧ್ಯ ಘನಾಕೃತಿಗೆ ಹೊಂದಿಕೊಳ್ಳುತ್ತವೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಕಲ್ಲುಪ್ಪಿನ ಸ್ಫಟಿಕದಲ್ಲಿ ಘಟಕ ಕೋಶಗಳು ಮುಖಮಧ್ಯ ಘನಗಳು.

(100) ಮತ್ತು (110) ಸಮತಲ ಪ್ರತಿಫಲನಗಳು ವರ್ಗ ಹೆಚ್ಚಿದಂತೆ ಕಡಮೆಯಾಗುತ್ತವೆ. ಆದರೆ (111) ಸಮತಲದಿಂದ ಆಗುವ ಪ್ರತಿಫಲನದಲ್ಲಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸ ಕಂಡುಬರುತ್ತದೆ. ಪ್ರಥಮ ವರ್ಗ ಪ್ರತಿಫಲನ ಬಹಳ ದುರ್ಬಲವಾಗಿದೆ. ಎರಡನೆಯದು ಪ್ರಬಲವಾಗಿದೆ. ಮೂರನೆಯದು ದುರ್ಬಲ ಮತ್ತು ನಾಲ್ಕನೆಯದು ಪ್ರಬಲ. ಈ ಅಂಶಕ್ಕೂ ವಿವರಣೆ ಆವಶ್ಯಕ. ಸ್ಫಟಿಕದ ಘಟಕಗಳು ಸೋಡಿಯಂ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳೆಂದಿಟ್ಟುಕೊಂಡರೆ ವಿವರಣೆಯು ದೊರಕುವುದು. ಕೆಳಗಿನ ಚಿತ್ರದಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿರುವಂತೆ ಸೋಡಿಯಂ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಒಂದಾದ ಅನಂತರ ಒಂದು ಇವೆ. ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್ ಸುತ್ತಲೂ ಆರು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳಿವೆ. ಹಾಗೆಯೆ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್ ಆರು ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್‌ಗಳಿಂದ ಸುತ್ತುವರಿಯಲ್ಪಟ್ಟದೆ. ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಎಂಬ ಅಣುವಿಲ್ಲ.

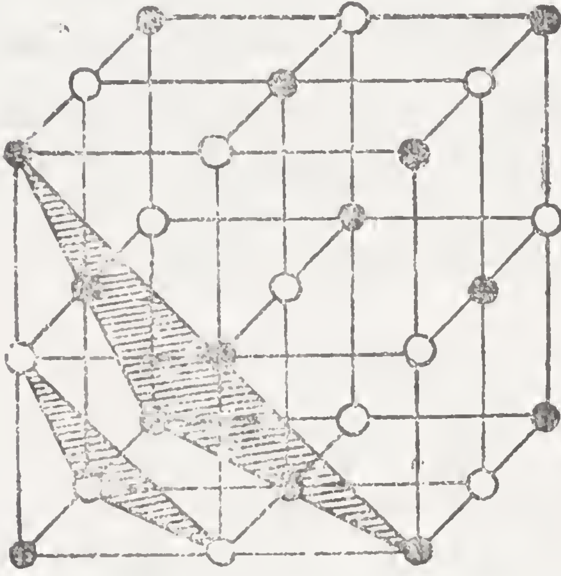
(100) ಮತ್ತು (110) ಸಮತಲಗಳಲ್ಲಿ ಸಮಾನ ಸಂಖ್ಯೆಯಲ್ಲಿ ಸೋಡಿಯಂ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ಅಯಾನ್‌ಗಳಿರುವುದು ಚಿತ್ರ 9·15ರಿಂದ ಸ್ಪಷ್ಟವಾಗುತ್ತದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ ಇವುಗಳಿಂದ ಬರುವ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣ ಪ್ರತಿಫಲನ ರೋಹಿತಗಳು ಒಂದೇ ತರಹ ಇರುತ್ತದೆಂದು ನಿರೀಕ್ಷಿಸಬಹುದು. ಅಂದರೆ ಮೊದಲನೆಯ ವರ್ಗದ ಪ್ರತಿಫಲನ ಎರಡನೆಯದಕ್ಕಿಂತ ಪ್ರಬಲವಾಗಿರುತ್ತದೆ, ಎರಡನೆಯದು ಮೂರನೆಯದಕ್ಕಿಂತಲೂ ಪ್ರಬಲವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಪ್ರಾಯೋಗಿಕಾಂಶವೂ ಹೀಗೆಯೆ ಇದೆ. ಆದರೆ (111) ಸಮತಲಗಳಲ್ಲಿ, ಪರ್ಯಾಯ ಸಮತಲಗಳಲ್ಲಿ ಸೋಡಿಯಂ ಅಥವಾ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಮಾತ್ರ ಇರುತ್ತವೆ (ಚಿತ್ರ 9·16).



ಚಿತ್ರ 9.15 : ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಘಟಕ ಕೋಶ

ಈ ಸಮತಲಗಳಿಂದ ಆಗುವ ಪ್ರತಿಫಲನಗಳಲ್ಲಿ ವ್ಯತ್ಯಾಸವಿರುತ್ತದೆ. ಪ್ರತಿಫಲನ ಅಥವಾ ಚದರುವಿಕೆ, ಪ್ರತಿಫಲನ ಮಾಡುವ ಅಥವಾ ಚದರಿಸುವ ಪರಮಾಣುವಿನ ತೂಕಕ್ಕೆ ಅನುಗುಣವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ತೂಕ ಹೆಚ್ಚಾದರೆ ಪ್ರತಿಫಲನವೂ ಹೆಚ್ಚು. ಆದ್ದರಿಂದ ಕೇವಲ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳನ್ನೊಳಗೊಂಡ ಸಮತಲಗಳಿಂದ ಆಗುವ ಪ್ರತಿಫಲನ

ಕೇವಲ ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್‌ಗಳನ್ನೊಳಗೊಂಡ ಸಮತಲಗಳ ಪ್ರತಿಫಲನಕ್ಕಿಂತಲೂ ಪ್ರಬಲವಾಗಿರುತ್ತದೆ. ಎರಡು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್ ಸಮತಲಗಳ ಪ್ರಥಮ ವರ್ಗ ಪ್ರತಿಫಲನವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡರೆ, ಪಥವ್ಯತ್ಯಾಸ (path difference) ತರಂಗ ದೂರಕ್ಕೆ ಸಮನಾಗಿದ್ದರೆ, ಪ್ರತಿಫಲನ ವರ್ಧಿತವಾಗುತ್ತದೆ. ಆದರೆ ಇವೆರಡು ಸಮತಲಗಳ ಮಧ್ಯದಲ್ಲಿ, ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್ ಸಮತಲವಿದೆ. ಈ ಸಮತಲದಿಂದ ಪ್ರತಿಫಲನಕ್ಕೆ ಪಥವ್ಯತ್ಯಾಸ ಅರ್ಧ ತರಂಗದೂರ. ಆದ್ದರಿಂದ ಎರಡು ಪ್ರತಿಫಲನಗಳೂ ಮಿಶ್ರವಾಗುತ್ತವೆ. ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್ ಸಮತಲ ಪ್ರತಿಫಲನ ದುರ್ಬಲವಾದ್ದರಿಂದ, ಒಟ್ಟಿನಲ್ಲಿ ಪ್ರಥಮ ವರ್ಗ ಪ್ರತಿಫಲನದ ಪ್ರಬಲತೆ ಕಡಮೆಯಾಗುವುದು. ಎರಡನೆಯ ವರ್ಗವನ್ನು ತೆಗೆದುಕೊಂಡರೆ, ಸೋಡಿಯಂ ಮತ್ತು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಸಮತಲಗಳ ಪಥವ್ಯತ್ಯಾಸ ಒಂದು ತರಂಗದೂರ. ಆದ್ದರಿಂದ ಪ್ರತಿಫಲನ ವರ್ಧಿತವಾಗುತ್ತದೆ. ಮೂರನೆಯ ವರ್ಗದಲ್ಲಿ ಮತ್ತೆ ಬೆರಕೆ, ತತ್ಫಲವಾಗಿ ಪ್ರತಿಫಲನ ಕಡಿಮೆಯಾಗುವುದು. ಈ ರೀತಿಯಾದ ಊಹೆಗಳು ಪ್ರಾಯೋಗಿಕಾಂಶಗಳಿಗೆ ಹೊಂದುತ್ತವೆ (ಚಿತ್ರ 9·14)·



ಚಿತ್ರ 9.16

ಒಟ್ಟಿನಲ್ಲಿ ಹೇಳಬೇಕಾದರೆ, NaCl ಸ್ಫಟಿಕ ಮುಖಮಧ್ಯ ಘನ ಜಾಲಕ. NaCl ಘಟಕ ಕೋಶದಲ್ಲಿ, 14 ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್‌ಗಳು, ಮತ್ತು 13 ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳೂ ಇದ್ದು, ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಆರು ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್‌ಗಳಿಂದಲೂ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಸೋಡಿಯಂ ಆರು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳಿಂದಲೂ ಸುತ್ತುವರಿಯಲ್ಪಟ್ಟಿವೆ (ಚಿತ್ರ 9·15)·

ಅಯಾನ್‌ಗಳ ನಡುವಿನ ಅಂತರವನ್ನು ಲೆಕ್ಕಹಾಕಬಹುದು. ಚಿತ್ರ 9·15 ರಲ್ಲಿ ತೋರಿಸಿರುವ ಘಟಕ ಕೋಶದ ಅಂಚಿನ ಉದ್ದ ಎರಡು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಇಲ್ಲವೆ ಎರಡು ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್‌ಗಳ ಅಂತರ. ಒಂದು ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್ ಮತ್ತು ಅದರ ಪಕ್ಕದ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳ ಅಂತರ ಅಂಚಿನ ಅರ್ಧದಷ್ಟು. ಘಟಕ ಕೋಶದ ಮೂಲೆಯಲ್ಲಿರುವ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಅಯಾನ್ ಸಹ ಎಂಟು ಘನಾಕೃತಿಗಳಿಗೆ ಸೇರಿದೆ. ಅಂದರೆ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಘಟಕ ಘನಾಕೃತಿಗೂ $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನನ್ನು ನಾವು ಹಂಚಬಹುದು. ಜೊತೆಗೆ ಮುಖಗಳ ಮಧ್ಯದಲ್ಲಿರುವ 6 ಸೋಡಿಯಂ

ಅಯಾನ್‌ಗಳಲ್ಲಿ ಪ್ರತಿಯೊಂದೂ ಎರಡು ಘನಾಕೃತಿಗಳಿಗೆ ಸೇರಿದ್ದು. ಅಂದರೆ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಘಟಕಕ್ಕೂ $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ ಸೇರಿದಂತಾಯಿತು. ಅಂದರೆ ಒಂದು ಘಟಕಕ್ಕೆ $1 + 3 = 4$ ಸೋಡಿಯಂ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಸೇರಿದಂತಾಯಿತು. ಘಟಕದಲ್ಲಿ ಒಂದು ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಮಧ್ಯದಲ್ಲಿದೆ ಮತ್ತು 12 ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಅಂಚುಗಳ ಮಧ್ಯದಲ್ಲಿದೆ. ಈ 12 ರಲ್ಲಿ ಪ್ರತಿಯೊಂದೂ 4 ಘನಾಕೃತಿಗಳು ಸೇರಿವೆ. ಅಂದರೆ $1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳು ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಘಟಕ ಕೋಶದಲ್ಲೂ ಇದ್ದಂತಾಯಿತು. ಆದ್ದರಿಂದ ಪ್ರತಿಯೊಂದು ಘಟಕ ಕೋಶದಲ್ಲೂ 4 ಸೋಡಿಯಂ ಮತ್ತು 4 ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಯಾನ್‌ಗಳಿವೆ. ಅಂದರೆ 4 ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಅಣುಗಳು.

ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್‌ನ ಅಣುಗಾತ್ರ (molar volume) $= M/d$. ಇಲ್ಲಿ d = ಸಾಂದ್ರತೆ, M = ಅಣುತೂಕ. ಆದ್ದರಿಂದ 4 NaCl ಅಣುಗಳ ಗಾತ್ರ

$$V_m = \frac{M}{d} \cdot \frac{4}{N_0} \quad [N_0 = \text{ಅವೊಗ್ಯಾಡ್ರೊ ಸಂಖ್ಯೆ}]$$

$$\text{ಅಥವಾ} \quad x^3 = \frac{M}{d} \cdot \frac{4}{N_0} \quad [x = \text{ಅಂಚಿನ ದೂರ}]$$

$$\text{ಅಥವಾ} \quad x = \left[\frac{M}{d} \cdot \frac{4}{N_0}\right]^{\frac{1}{3}}$$

$$= \left[\frac{58{\cdot}45}{2{\cdot}17} \times \frac{4}{6{\cdot}02 \times 10^{23}}\right]^{\frac{1}{3}}$$

$$= 5{\cdot}63 \times 10^{-8} \text{ ಸೆಂ.ಮೀ.}$$

ಆದ್ದರಿಂದ ಅಯಾನ್‌ಗಳ ಅಂತರ $\gamma_0 = \frac{1}{2}\,[5{\cdot}63]\ \text{Å} = 2{\cdot}815\ \text{Å}$

ಸೋಡಿಯಂ ಕ್ಲೋರೈಡ್ ಸ್ಫಟಿಕದಿಂದ ಸಮತಲಗಳ ಅಂತರ ತಿಳಿದ ಅನಂತರ, ಅದರ ಮೇಲೆ ಬೀಳುವ ಎಕ್ಸ್-ಕಿರಣಗಳ ತರಂಗದೂರವನ್ನು ಕಂಡುಹಿಡಿಯುಬಹುದು. ಬ್ರ್ಯಾಗ್‌ನ ಪ್ರಯೋಗದಿಂದ, $n = 1$ ಆದಾಗ $\sin\theta = 0{\cdot}103$ ಎಂದು ತಿಳಿದುಬಂದಿದೆ. ಆದ್ದರಿಂದ

$$\lambda = \frac{2d \sin\theta}{n} = \frac{2 \times 2{\cdot}815 \times 0{\cdot}103}{1} = 0{\cdot}58\ \text{Å}$$

ಪಾರಿಭಾಷಿಕ ಶಬ್ದಗಳು

ಅಂತರಮುಖ ಕೋನ interfacial angle
ಅಂತರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆ endothermic reaction
ಅಘರ್ಷಕ frictionless
ಅಚರ nonvariant
ಅಧಿಶೋಷಕ adsorbent
ಅಧಿಶೋಷಣ adsorption
ಅಧಿಶೋಷಣ ಸಮತಾಪಿ adsorption isotherm
ಅಧಿಶೋಷ್ಯ adsorbate
ಅಧಿಶೋಷಣೋಷ್ಣ heat of adsorption
ಅಧಿಶೋಷಿತ ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ adsorbed activated complex
ಅನುಕಲಿಸು integrate
ಅನುಗುಣ ದ್ರವನ ಬಿಂದು congruent melting point
ಅನುಮಾಪನ titration
ಅಪ್ರಚೋದಿತ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆ spontaneous process
ಅವಕಲಿಸು differentiate
ಅವಕಾಶ ಜಾಲಕ space lattice
ಅವಶೋಷಣ absorption
ಅವಸ್ಥಾನಕ್ಷೆ phase diagram
ಅವಸ್ಥೆ phase
ಅಸಮತೋಲನ ಸ್ಥಿತಿ non-equilibrium state

ಆಂತರಿಕ ಶಕ್ತಿ internal energy
ಆಕರ source
ಆಣವಿಕತೆ molecularity
ಆವರ್ತನಾಂಶ frequency factor

ಉತ್ಕ್ರಮಣ ತಾಪ inversion temperature
ಉತ್ತೇಜಕ promoter
ಉತ್ತೇಜಕ ಶಕ್ತಿ activation energy
ಉತ್ತೇಜಿತ ಸಂಕೀರ್ಣ ವಾದ activated complex theory
ಉಷ್ಣಚಲನೀಯ ದಕ್ಷತೆ thermodynamic efficiency
ಉಷ್ಣಧಾರಣ ಸಾಮರ್ಥ್ಯ heat capacity
ಉಷ್ಣಾಂಶ heat content
ಉಷ್ಣೋದ್ಭವ ಮೌಲ್ಯ calorific value

ಏಕ-ಆಣವಿಕ unimolecular
ಏಕಕ unit
ಏಕಚರ univariant

ಓರೆಕೋನ glancing angle

ಕಣಜಾತಿ species
ಕಾಯಮಧ್ಯ ಘನ body centred cube
ಕಾವು heatness
ಕ್ರಿಯಾದರ rate of reaction
ಕ್ರಿಯಾಮರ್ದನ negative catalysis
ಕ್ರಿಯಾವರ್ಗ order of reaction
ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧಕ ನಂಜು catalytic poison
ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನೆ catalyst
ಕೊಂತ piston

ಖಂಡರೇಖೆ broken line

ಗರಿಷ್ಠಗಳು maxima
ಗಾಢಗುಣ intensive property

ಘಟಕ component

ಚಕ್ರೀಯ ಪ್ರಕ್ರಿಯೆ cyclic process
ಚತುರ್ಗುಣಿ ಬಿಂದು quadruple point

ಜಡೋಷ್ಣ entropy

ತಟಸ್ಥೀಕರಣೋಷ್ಣ heat of neutralisation
ತ್ರಿ-ಅಣವಿಕ termolecular
ತ್ರಿಗುಣಿ ಬಿಂದು triple point
ತೆರೆದ ಮಂಡಲ open system
ತೊಟ್ಟಿ sink

ದತ್ತಾಂಶ data
ದರ ಸಮೀಕರಣ rate equation
ದ್ರವನಶೀಲ eutectic
ದ್ರವನಶೀಲ ತಾಪ eutectic temperature
ದಹನೋಷ್ಣ heat of combustion
ದ್ರವನಶೀಲ ಬಿಂದು eutectic point
ದ್ರವನಶೀಲ ಸಂಯೋಜನೆ eutectic composition
ದ್ರಾವಣೋಷ್ಣ heat of solution
ದ್ವಿ-ಅಣವಿಕ bimolecular
ದ್ವಿಚರ bivariant
ದ್ಯುತಿಭ್ರಮಣ optical rotation
ದೃಗ್ಗೋಚರ ಗುಣ macroscopic property

ಧ್ರುವಣಮಾಪಕ polarimeter

ನಿರ್ಲಿಪ್ತ ಮಂಡಲ isolated system
ನಿವ್ವಳ ಕೆಲಸ net work

ಪಟು ಕೇಂದ್ರ, active centre
ಪಥ ವ್ಯತ್ಯಾಸ path differene
ಪರಮಾಣು ವಿದಳನ atomic fission
ಪರಾವರ್ತನೆ reversibility
ಪರಿಕರ್ಮ operation
ಪರಿಪೂರ್ಣ ಅವಕಲ perfect differential
ಪರಿಸರ surroundings
ಪ್ರವಣ slope

ಬಹಿರುಷ್ಣಕ ಕ್ರಿಯೆ exothermic reaction
ಬೃಹದಣು polymer

ಭ್ರಮಣ ಕೋನ angle of rotation
ಭ್ರಮಣ ಪ್ರತ್ಯಯ mutar rotation
ಭಿನ್ನಜಾತೀಯ heterogeneons

ಮಂದ ದಹನ slow combustion
ಮಿಥ್ಯಾ ಏಕಾಣವಿಕ ಕ್ರಿಯೆ pseudo-unimolecular reaction
ಮಿಲ್ಲರ್ ಸೂಚ್ಯಂಕ Miller index
ಮುಕ್ತಶಕ್ತಿ free energy
ಮುಖಮಧ್ಯ ಘನ face centred cube
ಮುಚ್ಚಿದ ಮಂಡಲ closed system

ರಾಶಿ ಕ್ರಿಯಾ ನಿಯಮ law of mass action
ರಾಶಿ ವಸ್ತು bulk matter
ರಾಸಾಯನಿಕ ಅಧಿಶೋಷಣ chemisorption
ರಾಸಾಯನಿಕ ಒಲವು chemical affinity
ರಾಸಾಯನಿಕ ಚಲನವಿಜ್ಞಾನ chemical kinetics
ರೂಪಣೆಯ ಉಷ್ಣ heat of formation

ಲಘುಗಣಕ logarithm

ವಕ್ರೀಭವನಾಂಕ refractive index
ವರ್ಣಾತ್ಮಕ ವಿಶ್ಲೇಷಣೆ chromatographic analysis
ವ್ಯಾಪಕ ಗುಣ extensive property
ವಿಪರ್ಯಯ inversion
ವಿವರ್ತನ ನಮೂನೆ diffraction pattern
ವಿವರ್ತನ ರೇಖಾಫಲಕ diffraction grating
ವಿಶಿಷ್ಟ ಕ್ರಿಯಾದರ specific reaction rate
ವಿಶೋಷಣ desorption
ವೇಗಸ್ಥಿರ velocity constant

ಶಿಲಾಕವಚ ablative shield
ಶೋಷಣ sorption

ಸಂಕ್ರಮಣ ಸ್ಥಿತಿ ವಾದ
transition state theory
ಸಂಕ್ರಾಂತಿ ತಾಪ
transition temperature
ಸಂಘಟ್ಟನಾವರ್ತ collision frequency
ಸಂಪೀಡಿತ compressed
ಸಕ್ರಿಯ ರಾಶಿ active mass
ಸಜಾತೀಯ homogeneous
ಸಮತಾಪಿ isothermal
ಸಮತೋಲನ ಪೆಟ್ಟಿಗೆ equilibrium box
ಸಮಾಂಗತೆ symmetry
ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಂಶ
element of symmetry
ಸಮಾಂಗತೆಯ ಅಕ್ಷ axis of symmetry
ಸಮಾಂಗತೆಯ ಕೇಂದ್ರ
centre of symmetry
ಸಮಾಂಗತೆಯ ಸಮತಲ
plane of symmetry

ಸ್ಫಟಿಕ ಜಾಲಕ crystal lattice
ಸ್ಫಟಿಕ ಮಂಡಲ crystal system
ಸ್ವಯಂ ಕ್ರಿಯಾವರ್ಧನ auto-catalysis
ಸಾಂದ್ರೀಕೃತ ಮಂಡಲ
condensed system
ಸಾಧಾರಣ ಘನ simple cube
ಸಾಬೂನೀಕರಣ saponification
ಸಾಮಾನ್ಯೀಕರಿಸು generalise
ಸಾರತೆ concentration
ಸ್ಥಾನವಿನ್ಯಾಸ ಮಾನಗಳು
positional co-ordinates
ಸ್ವಾತಂತ್ರ್ಯಾಂಕ number of degrees
ಸ್ಥಿತಿಚಲ ಪರಿಮಾಣ state variable
ಸ್ಥಿತಿಧರ್ಮ state function
ಸ್ಥಿತಿಸಮೀಕರಣ equation of state
ಸ್ಥಿರೌಷ್ಣಿಕ adiabatic
ಸೀಳಿಕೆ ಸಮತಲ cleavage plane
ಸ್ಥಿರೋಷ್ಣ ಸಂಕಲನ ನಿಯಮ law of
constant heat summation



ಕನ್ನಡ ಅಧ್ಯಯನ ಸಂಸ್ಥೆ

ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕ ಮಾಲೆ

ರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ಪಠ್ಯಪುಸ್ತಕಗಳು

೧	ಭೌತರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ	: ಎ. ಜೆ. ಮೀ ; ಅನು : ಕೆ. ಸುಬ್ಬಾಭಟ್ಟ
೨	ಇನಾರ್ಗ್ಯಾನಿಕ್ ರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ (ಭಾಗ ೧) :	ಡಾ. ಜೆ. ಆರ್. ಪಾರ್ಟಿಂಗ್‌ಟನ್; ಅನು : ಕೆ. ಸುಬ್ಬಾಭಟ್ಟ
೩	ಇನಾರ್ಗ್ಯಾನಿಕ್ ರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ (ಭಾಗ ೨)	: ಡಾ. ಜೆ. ಆರ್. ಪಾರ್ಟಿಂಗ್‌ಟನ್ ; ಅನು : ಕೆ. ಸುಬ್ಬಾಭಟ್ಟ
೪	ರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ	: ಸಿಯೆಂಕೊ–ಪ್ಲೇನ್; ಅನು : ಡಾ. ಎಚ್. ಎಸ್. ಶೇಷಾದ್ರಿ
೫	ಪ್ರೋಟೀನುಗಳು	: ಡಾ. ಎಚ್. ಎಸ್. ಶೇಷಾದ್ರಿ
೬	ಕಾರ್ಬನ್-೧೪	: ಲಿನ್-ಗ್ರೇ ಪೂಲ್; ಅನು : ಎನ್. ಎಸ್. ಶಾರದಾ ಪ್ರಸಾದ್
೭	ರಾಸಾಯನಿಕ ಸಂಯೋಜಕತೆ	: ಜೆ. ಎ. ಅಷ್ಟಪುತ್ರೆ
೮	ಇನಾರ್ಗ್ಯಾನಿಕ್ ರಸಾಯನ ವಿಜ್ಞಾನ ಭಾಗ ೧	: ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್
೯	ರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ ಪರಿಚಯ ಭಾಗ ೧	: ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್
೧೦	ರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ ಪರಿಚಯ ಭಾಗ ೨ :	ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್ ; ಜೆ. ಆರ್. ಲಕ್ಷ್ಮಣರಾವ್
೧೧	ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ಭಾಗ ೧	: ಡಾ. ಎಚ್. ಎಸ್. ಶೇಷಾದ್ರಿ
೧೨	ಭೌತರಸಾಯನವಿಜ್ಞಾನ ಭಾಗ ೨ :	ಎಚ್. ಜಿ. ಸುಬ್ಬರಾವ್ ; ಎನ್. ಶ್ರೀಕಂಠ

ಅಚ್ಚಿನ ವಿವಿಧ ಹಂತಗಳಲ್ಲಿ

೧೩	ಅಜೈವಿಕ ರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ	: ಕೆ. ಸುಬ್ಬಾಭಟ್ಟ
೧೪	ಆರ್ಗ್ಯಾನಿಕ್ ರಸಾಯನ ವಿಜ್ಞಾನ (ಭಾಗ ೧)	: ಡಾ. ಎಚ್. ಎಸ್. ಶೇಷಾದ್ರಿ
೧೫	ವಿಶ್ಲೇಷಣಾತ್ಮಕ ರಸಾಯನ ವಿಜ್ಞಾನ	: ಸಂಕೇಗೌಡ-ಶೇಷಾದ್ರಿ-ರಾಮಪ್ಪ
೧೬	ರಸಾಯನಶಾಸ್ತ್ರ	: ಕಮಲಾಕರ ಕರ್ಕಿ
೧೭	ಶರ್ಕರಗಳು	: ಡಾ. ಎಚ್. ಎಸ್. ಶೇಷಾದ್ರಿ